ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

SECHZEHNTER BAND

MIT 31 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1895.

Inhalt des sechzehnten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 29. Januar 1895.

Referate:

Seite

Bücherschau:

Heft 2.

Ausgegeben am 26. Februar 1895.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 19. März 1895.

Referate:

Heft 4.

Ausgegeben am 30. April 1895.

Referate:

Bücherschau:

Ferienkurse
für physikalisch-chemische Arbeiten.

Die beiden **diesjährigen Ferienkurse** sollen stattfinden:

I. In den Osterferien *vom 15. März bis zum 11. April,*

II. In den Sommerferien *vom 3. September bis zum 12. Oktober.*

Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an **Dr. M. Le Blanc,** 2. chemisches Universitätslaboratorium (physikalisch-chemisches Laboratorium) Brüderstrasse 34.

Leipzig, Januar 1895.

Dr. M. Le Blanc und **Dr. Th. Paul,**
Privatdozenten an der Universität.



Das Molekularvolum bei absolutem Nullpunkt.

Von

C. M. Guldberg.

Bezeichnet p den Druck, T die absolute Temperatur und v das Volumen einer Gewichtseinheit, so kann man sich eine Gleichung vorstellen

$$F(p, T, v) = 0,$$

die sowohl den gasförmigen und flüssigen als den festen Zustand umfasst.

Wir stellen nun die Frage: Welchen Wert bekommt das Volumen v bei absolutem Nullpunkt?

Bei dem gasförmigen Zustande ist es deutlich, dass das Volumen v bei abnehmender Temperatur sich immer vergrössert, und für $T = 0$ wird $v = \infty$.

Betrachtet man den flüssigen und festen Zustand, so wird für $T = 0$ das Volumen v eine Funktion von dem Drucke p. Es liegt aber in der Natur der Sache, dass das Volumen eines Körpers bei absolutem Nullpunkt unabhängig von dem Drucke sein muss. Dieser Satz wird auch bestätigt durch den Wert des Kompressionskoëffizienten, der mit sinkender Temperatur abnimmt und für $T = 0$ selbst null wird. Es scheint auch selbstverständlich, dass bei absolutem Nullpunkt das Volumen denselben Wert für flüssigen und festen Zustand hat. Wir bezeichnen diesen Wert mit v_0, der also für jeden Körper eine bestimmte Grösse, unabhängig von dem Drucke, ist. Unter dieser Voraussetzung ist es gleichgültig, ob die Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt existiert oder nicht. Übrigens ist es wohl wahrscheinlich, dass die Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand unter genügendem starken Drucke bei allen Temperaturen unter dem gewöhnlichen Gefrierpunkt übergehen können.

Die Bestimmung von v_0 kann man nur angenähert ausführen, und zwar nach folgenden Methoden. Als Gewichtseinheit wählen wir 1 kg, und bezeichnet m das Molekulargewicht, so führen wir das Molekularvolumen ein:

$$V_0 = m v_0 . 10^3.$$

Erste Methode.

Wir werden annehmen, dass die allgemeine Zustandsgleichung unter folgender Form sich schreiben lässt:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - v_0} - x. \tag{1}$$

Hier bedeutet R die gewöhnliche Gaskonstante und x ist eine noch unbekannte Funktion von v und T. Multipliziert man die Gleichung mit T und setzt voraus, dass der Wert von Tx für $T = 0$ einen endlichen Wert hat, so sieht man, dass bei absolutem Nullpunkt p jeden beliebigen Wert haben kann. Der Ausdruck $\frac{T}{v - v_0}$ wird nämlich den unbestimmten Wert $\frac{0}{0}$ annehmen. Für einen anderen Wert von T, der von 0 verschieden ist, wird dagegen p sich der Unendlichkeit nähern, wenn v sich v_0 nähert.

Betrachtet man eine beliebige Isotherme, so kann man die Gleichung schreiben:

$$v = f\left(\frac{1}{p}\right). \tag{2}$$

Setzt man in dieser Gleichung $p = \infty$, so bekommt man $v = v_0$. Mit Hilfe der Versuche von Amagat habe ich auf graphischem Wege folgende Werte berechnet, indem ich immer zwei verschiedene Isothermen aufgestellt und den Mittelwert genommen habe.

		V_0
Äther	$C_4H_{10}O$	76·9
Methylalkohol	CH_4O	31·1
Äthylalkohol	C_2H_6O	45·8
Propylalkohol	C_3H_8O	58·5
Allylalkohol	C_3H_6O	55·4
Aceton	C_3H_6O	56·1
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	53·3
Äthylbromid	C_2H_5Br	58·8
Äthyljodid	C_2H_5J	62·5
Schwefelkohlenstoff	CS_2	47·3
Phosphorchlorid	PCl_3	68·8
Wasser	H_2O	15·0

Zweite Methode.

Wäre der Ausdehnungskoëffizient α bekannt für alle Temperaturen, so könnte man leicht das Volumen v_0 berechnen. Für die festen und flüssigen Körper, wo man angenähert α als konstant betrachten kann, lässt sich eine solche Rechnung ausführen. In folgender Tabelle bezeichnet V das Molekularvolumen bei 0°.

	$\alpha 10^6$	V	V_0
Cd	93	12·9	12·6
Zn	87	9·1	8·9
Pb	90	18·1	17·7
Sn	68	16·1	15·8
Hg	181·8	14·71	14·0.

Ist dagegen α veränderlich und definiert man α durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta T},$$

und bezeichnet α_m den Mittelwert, so hat man

$$\log \text{nat} \left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha_m T = \alpha_m T_1 \tau. \tag{3}$$

Hier bedeutet T_1 die absolute kritische Temperatur und τ bedeutet die reduzierte Temperatur, bestimmt nach

$$\tau = \frac{T}{T_1}.$$

Wenn man die Ausdehnungskurve angenähert als einen Parabelbogen betrachtet, berechnet man

$$\alpha_m = \alpha_0 + {}^1/_3 (\alpha - \alpha_0).$$

Als vorläufigen Wert setzte ich:

$$\alpha_0 T_1 = 0{\cdot}333.$$

Beispiel: Äther. $T_1 = 463^0$, $T = 273^0$, $V = 100.6$, $\alpha T_1 = 0{\cdot}725$. Man findet $\tau = 0{\cdot}59$, $V_0 = 76{\cdot}5$.

Dritte Methode.

Für die Ausdehnung hat man, ausgehend von dem absoluten Nullpunkt,

$$\Delta v = v - v_0$$
$$\Delta T = T.$$

Folglich ist der Ausdehnungskoëffizient beim absoluten Nullpunkt bestimmt durch die Gleichung

$$\alpha = \left(\frac{v - v_0}{v T}\right)_0$$

und

$$\alpha T_1 = \left(\frac{v - v_0}{v \tau}\right)_0. \tag{4}$$

Diese Gleichung gilt für einen beliebigen Wert von p; multipliziert man die Zustandsgleichung (1) mit τv, so findet man

$$\frac{pv}{RT_1} = \frac{\tau v}{v - v_0} - \tau v x.$$

Lässt man nun τ sich 0 und v sich v_0 nähern, bekommt man mit Hilfe der Gleichung (4)

$$\left(\frac{1}{\alpha T_1}\right)_0 = \frac{p v_0}{R T_1} + (\tau v x)_0. \tag{5}$$

Setzt man in dieser Gleichung $p = 0$ und bezeichnet den Ausdehnungskoëffizienten in diesem Falle mit a, so ist

$$\left(\frac{1}{a T_1}\right)_0 = (\tau v x)_0.$$

Bemerkt man nun, dass der Ausdruck $\tau v x$ unabhängig von dem Drucke ist, so kann man diesen Ausdruck aus der Gleichung (5) eliminieren und man findet

$$\left(\frac{1}{\alpha T_1}\right)_0 = \frac{p v_0}{R T_1} + \left(\frac{1}{a T_1}\right)_0. \tag{6}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man den Ausdehnungskoëffizienten beim absoluten Nullpunkt für jeden beliebigen Druck berechnen, wenn a bekannt ist. Weil $\frac{1}{\alpha}$ bedeutend grösser als $\frac{1}{a}$ ist, so wird ein Fehler in a keinen grossen Einfluss auf α bewirken, und wir behalten den Wert $(a T_1)_0 = 0{\cdot}333.$

Bezeichnet p_1 den kritischen Druck und π den reduzierten Druck, so ist

$$\pi = \frac{p}{p_1}.$$

Wie späterhin gezeigt wird, hat man

$$\frac{p v_0}{R T_1} = \frac{p_1 v_0}{R T_1} \pi = 0{\cdot}0732\,\pi. \tag{7}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (6) und (7) ist folgende Tafel berechnet.

	p atm.	p_1 atm.	π	$\frac{p v_0}{R T_1}$	$[\alpha T_1]_0$
$C_4H_{10}O$	3000	36·9	81·3	5·95	0·1118
C_2H_5Cl	2400	53·3	45·0	3·30	0·1588
C_2H_6O	3000	64·2	46·7	3·50	0·1538
CS_2	3000	74·7	40·2	2·94	0·1684

Aus Amagats Versuchen bestimmt man nun bei 0° das Molekularvolumen V und den Ausdehnungskoëffizienten α bei dem oben angegebenen Drucke, und auf dieselbe Weise, wie bei der zweiten Methode erklärt worden war, berechnet man V_0.

	T_1	τ	αT_1	V	V_0
$C_4H_{10}O$	463·0	0·590	0·2662	84·3	76·6
C_2H_5Cl	457·7	0·596	0·2993	59·7	52·8
C_2H_6O	513·5	0·532	0·2748	49·5	44·7
CS_2	545·4	0·500	0·3087	51·5	46·3

Vierte Methode.

Wäre die Zustandsgleichung bekannt, so könnte man v_0 bestimmen. Bezeichnet s das Volumen des gesättigten Dampfes und σ das Volumen der siedenden Flüssigkeit, so giebt das Maxwell-Clausiussche Gesetz

$$p(s-\sigma)=\int_\sigma^s p\,dv.$$

Führt man den Wert von p aus Gleichung (1) ein, so bekommt man

$$p(s-\sigma)=RT\log\text{nat}\left(\frac{s-v_0}{\sigma-v_0}\right)-RT\int x\,dv. \tag{8}$$

Für kleinere Werte von p kann man angenähert $ps=RT$ setzen, und die Werte von v_0 und σ kann man im Vergleich mit dem Werte von s ausser Betracht lassen. Man findet

$$1=\log\text{nat}\left(\frac{s}{\sigma-v_0}\right)-\int x\,dv. \tag{9}$$

Wir werden versuchen, als erste Annäherung nach van der Waals zu setzen, indem ϑ eine Temperaturfunktion bedeutet

$$x=\frac{a}{\vartheta v^2}.$$

Die Gleichung erhält dann folgende Form:

$$1=\log\text{nat}\left(\frac{s}{\sigma-v_0}\right)+\frac{a}{\vartheta}\left(\frac{1}{s}-\frac{1}{\sigma}\right).$$

Die Zustandsgleichung schreibt sich nun:

$$\frac{p}{RT}=\frac{1}{v-v_0}-\frac{a}{\vartheta v^2}.$$

Setzt man in diese Gleichung $v=\sigma$ und multipliziert mit σ und bemerkt, dass $\frac{p\sigma}{RT}$ sehr klein ist und ausser Betracht gesetzt werden kann, so eliminiert man ϑ aus den zwei letzten Gleichungen. Ausserdem kann man $\frac{1}{s}$ wegwerfen im Vergleich mit $\frac{1}{\sigma}$. Man findet nun:

$$1=\log\text{nat}\left(\frac{s}{\sigma-v_0}\right)-\frac{\sigma}{\sigma-v_0}.$$

Setzt man
$$y=\frac{\sigma}{\sigma-v_0},$$
so schreibt sich die Gleichung

$$\log\text{nat}\left(\frac{s}{\sigma}\right)=1+y-\log\text{nat}\,y.$$

Aus Versuchen bestimmt man den Wert von y und hat

$$V_0 = \frac{y-1}{y} V.$$

Hier bedeutet V das Molekularvolumen der siedenden Flüssigkeit. Für die gewöhnlichen Siedepunkte findet man folgende Werte:

	V	s	$\log\left(\frac{s}{\sigma}\right)$	V_0
$C_4H_{10}O$	106	0·3398	2·375	89·2
C_2H_6O	62	0·6304	2·670	53·3
CS_2	62	0·3364	2·615	53·1
H_2O	18·77	1·650	3·199	16·5.

Sämtliche Werte sind zu hoch und selbst höher als die von Amagat bei hohem Drucke direkt beobachteten Volume. Man schliesst also, dass die Funktion x, die als erste Annäherung eingesetzt war, nicht für unseren Zweck passt.

Fünfte Methode.

Um die Molekularvolume bei absolutem Nullpunkte für verschiedene Flüssigkeiten berechnen zu können, werden wir versuchen, ein angenähertes Ausdehnungsgesetz aufzustellen. Betrachtet man den Ausdruck $\frac{\tau v}{v - v_0}$ bei konstantem Drucke, so haben wir infolge Gleichung (4) bei absolutem Nullpunkt

$$\left(\frac{\tau v}{v - v_0}\right)_0 = \left(\frac{1}{\alpha T_1}\right)_0.$$

Bei kritischem Drucke haben wir

$$\left(\frac{\tau v}{v - v_0}\right)_1 = \frac{v_1}{v_1 - v_0}.$$

Diese Funktion ändert sich also von dem absoluten Nullpunkt bis zum kritischen Punkt nach einer Kurve, deren Endwerte endlich sind und nicht sehr grosse Unterschiede zeigen. Als erste Annäherung könnte man eine Gerade durch die Endwerte legen. Für unseren Zweck wird es doch genauer, weil das Volumen nur bei atmosphärischem Druck bekannt ist, nur ein kleines Stück der Kurve durch eine Gerade zu ersetzen, und wir wählen dieses Stück in Nähe des Siedepunktes. Durch Vergleich mit dem früher gefundenen Werte von V_0 und mit Rücksicht auf die Werte der Ausdehnungskoëffizienten kann man setzen

$$\frac{\tau v}{v - v_6} = 3{\cdot}048 - 1{\cdot}080\,\tau. \tag{10}$$

Aus dieser Gleichung folgt hier:

τ	=	0·5	0·6	0·7
$\frac{\tau v}{v - v_0}$	=	2·508	2·400	2·292
αT_1	=	0·6053	0·7055	0·8352
$\frac{v}{v_0}$	=	1·249	1·333	1·440.

Wenn das Molekularvolumen V für die reduzierte Temperatur τ bekannt ist, so kann man also das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt V_0 aus Gleichung (10) für alle Flüssigkeiten berechnen, die unserem Ausdehnungsgesetz folgen. Auf diese Weise sind folgende Werte berechnet. Für die Flüssigkeiten ohne Namenangaben ist der Mittelwert von mehreren isomeren Substanzen genommen.

Substanz	Formel	V	τ	V_0
Äther	$C_4H_{10}O$	106·2	0·665	75·9
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	63·0	0·631	46·1
—	$C_3H_6O_2$	84·2	0·647	61·1
—	$C_4H_8O_2$	106·2	0·664	75·9
—	$C_5H_{10}O_2$	128·7	0·676	91·0
—	$C_6H_{12}O_2$	151·1	0·681	106·4
Aceton	C_3H_6O	77·1	0·648	55·8
Pentan	C_5H_{12}	114·9	0·630	84·3
Hexan	C_6H_{14}	139·8	0·679	98·6
Oktan	C_8H_{18}	158·9	0·480	128·3
Cymol	$C_{10}H_{14}$	184·5	0·688	129·0
Zinnchlorid	$SnCl_4$	131·2	0·664	93·7
Fluorbenzol	C_6H_5F	104·6	0·640	76·1
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	114·3	0·640	83·2
Brombenzol	C_6H_5Br	103·5	0·408	87·1
Jodbenzol	C_6H_5J	117·0	0·400	99·1
Methylchlorid	CH_3Cl	52·9	0·659	38·0
Chloroform	$CHCl_3$	84·7	0·625	62·3
Chlorkohlenstoff	CCl_4	103·9	0·627	76·3
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	71·2	0·620	52·6
—	$C_2H_4Cl_2$	86·8	0·634	63·5
Benzol	C_6H_6	95·9	0·630	70·5
Toluol	C_7H_8	118·0	0·645	85·6
Amylen	C_5H_{10}	111·0	0·648	80·4
Ammoniak	NH_3	26·2	0·655	18·8
Schweflige Säure	SO_2	43·8	0·614	32·5
Methylalkohol	CH_4O	42·5	0·658	30·7
Äthylalkohol	C_2H_6O	62·0	0·684	43·7
Propylalkohol	C_3H_8O	81·2	0·696	56·6
Sauerstoff	O_2	28·6	0·594	21·5
Stickstoff	N_2	31·6	0·619	23·6
Chlor	Cl_2	45·5	0·571	34·7

Das Molekularvolumen V_0 hängt von der stereometrischen (körperlichen) Form der Atome und von ihrer gegenseitigen Lage ab. Bei Molekülen, die mehrere Atome enthalten, kann man erwarten, dass V_0 angenähert als Summe der Atomvolume sich ausdrücken lässt. Für die 11 ersten Flüssigkeiten von der Form $C_m H_{2n} O_p$ hat man auch $V_0 = 7{\cdot}59\ (m + n + p)$.

Das kritische Volumen und das Volumen bei absolutem Nullpunkt.

Bezeichnet V_1 das kritische Molekularvolumen und v_1 das kritische Volumen einer Gewichtseinheit, so kann man die gemeinsame Normalgleichung schreiben

$$\frac{V}{V_1} = \frac{v}{v_1} = f(\pi, \tau).$$

Setzt man $\pi = 0$ und $\tau = 0$, so befinden sich die Körper in übereinstimmenden Zuständen und man hat

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{v_0}{v_1} = f(0, 0) = \text{konstant}.$$

Aus einer graphischen Zusammenstellung der kritischen Data und aus einer ähnlichen Zusammenstellung von Molekularvolumen bei absolutem Nullpunkt und den kritischen Koëffizienten findet man

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_1 V_1}{T_1} &= 21{\cdot}3 \\ \frac{p_1 V_0}{T_1} &= 6{\cdot}0 \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Folglich $$\frac{V_1}{V_0} = 3{\cdot}55.$$

Aus dem gefundenen Werte leitet man ab:

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_1 v_1}{R T_1} &= 0{\cdot}260 \\ \frac{p_1 v_0}{R T_1} &= 0{\cdot}0732 \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Führt man in der Zustandsgleichung den Wert von x nach van der Waals ein, so findet man die bekannte Relation

$$\frac{p_1 v_1}{R T_1} = 0{\cdot}375$$

und $$\frac{v_1}{v_0} = 3{\cdot}0.$$

Der erste Wert stimmt nicht mit den Beobachtungen. Führt man nach Clausius ein

$$x = \frac{a}{\vartheta u^2},$$

wo

$$u = v + \text{konstant},$$

so findet man

$$\frac{p_1 u_1}{R T_1} = 0{\cdot}375$$

$$\frac{u_1}{u_0} = 3{\cdot}0.$$

Nun hat man

$$u_1 - v_1 = u_0 - v_0$$

oder

$$1 - \frac{v_1}{u_1} = \frac{u_0}{u_1} - \frac{v_1}{u_1} \cdot \frac{v_0}{v_1}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (12) findet man

$$\frac{v_1}{u_1} = \frac{0{\cdot}260}{0{\cdot}375} = 0{\cdot}6933$$

und also

$$\frac{v_1}{v_0} = 26{\cdot}1,$$

welcher Wert jedenfalls unmöglich ist.

Der Kompressionskoëffizient bei absolutem Nullpunkt.

Bezeichnet β den Kompressionskoëffizienten, so soll β bei dem absoluten Nullpunkt null werden. Es liegt darum nahe, das Verhältnis $\beta : \tau$ zu untersuchen, indem dieses Verhältnis wahrscheinlich einen endlichen Wert für $\tau = 0$ erhält. Um einen Vergleich für verschiedene Flüssigkeiten anstellen zu können, betrachten wir die Körper in übereinstimmenden Zuständen, also für dieselbe reduzierte Temperatur τ; was den reduzierten Druck π anbelangt, kann man für atmosphärischen Druck π als sehr klein ansehen und angenähert annehmen, dass π denselben Wert für sämtliche Flüssigkeiten hat. Weiter muss man βp_1 oder mit Hilfe der Gleichung (12) $\beta \frac{RT_1}{v_0}$ einführen.

Wir werden nun den Ausdruck

$$\frac{\tau}{\beta} \frac{v_0}{RT_1}$$

als eine Funktion von τ betrachten; und aus einer graphischen Zusammenstellung findet man in runder Zahl bei absolutem Nullpunkt

$$\left(\frac{\tau v_0}{\beta R T_1}\right)_0 = 31. \tag{13}$$

Der Kompressionskoëffizient ist definiert durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\beta} = - v \frac{\Delta p}{\Delta v}.$$

Sucht man diesen Wert aus unserer Zustandsgleichung, so bekommt man

$$\frac{1}{RT} \frac{1}{\beta v} = \frac{1}{(v - v_0)^2} + \frac{dx}{dv}$$

und nach Multiplikation mit $\tau^2 v^2$

$$\frac{\tau}{\beta} \frac{v}{RT_1} = \left(\frac{\tau v}{v - v_0}\right)^2 + \tau^2 v^2 \frac{dx}{dv}. \qquad (14)$$

Lässt man nun τ sich 0 und v sich v_0 nähern und führt den Wert von Gleichung (4) ein, so erhält man

$$\left(\frac{\tau}{\beta} \frac{v_0}{RT_1}\right)_0 = \left(\frac{1}{\alpha T_1}\right)_0^2 + \left(\tau^2 v^2 \frac{dx}{dv}\right)_0. \qquad (15)$$

Mit dem früher gefundenen Zahlenwerte bekommt man

$$\left(\tau^2 v^2 \frac{dx}{dv}\right)_0 = 22.$$

Die Funktion x nach van der Waals giebt diesen Wert gleich 0.

Die latente Wärme bei absolutem Nullpunkt.

Bezeichnet r die latente Wärme und A das mechanische Wärmeäquivalent, so hat man die bekannte Gleichung:

$$r = AT \frac{dp}{dT} (s - \sigma).$$

Bei abnehmenden Temperaturen wird p klein; vernachlässigt man σ im Vergleich mit s und führt

$$ps = RT$$

ein, so kann man die Gleichung schreiben:

$$r = AR \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT}.$$

Wir werden jetzt folgenden Ausdruck betrachten:

$$\frac{r}{ART_1} = \tau . \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} = \tau . \frac{\tau}{\pi} \frac{d\pi}{d\tau}.$$

Bei dem absoluten Nullpunkt setzen wir

$$\left(\frac{r}{ART_1}\right)_0 = f_0. \qquad (16)$$

Die Funktion $\tau . \frac{\tau}{\pi} \cdot \frac{d\pi}{d\tau}$ hat bei dem kritischen Punkt einen bestimmten Wert, den wir f_1 nennen werden. Unsere Funktion ändert sich von f_0 bis f_1, während τ von 0 bis 1 wächst. Legt man eine Kurve zweiten Grades durch die Endpunkte, so bekommt man

$$\left.\begin{aligned} \tau \frac{\tau}{\pi} \frac{d\pi}{d\tau} &= a\tau^2 - b\tau + f_0 \\ \log\operatorname{nat} \pi &= a(\tau - 1) - b \log\operatorname{nat} \tau + f_0 \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Hier bedeuten a und b Zahlenkoëffizienten und die letzte Gleichung, die nichts anderes als die Spannungskurve darstellt, ist hergeleitet durch Division mit τ^2 und nachfolgende Integration.

Multipliziert man die Gleichung der Spannungskurve mit τ und lässt τ sich 0 nähern, so bekommt man

$$(\tau \log\operatorname{nat} \pi)_0 = -f_0, \tag{18}$$

welche Gleichung sich in folgende Gleichung transformieren lässt:

$$\left\{T \log\operatorname{nat}\left(\frac{1}{p}\right)\right\}_0 = f_0 T_1.$$

Es ist wert zu bemerken, dass die gefundenen Grenzwerte ihre Gültigkeit behalten, selbst wenn man die Spannungskurve mit Hilfe einer Kurve höheren Grades bestimmen wollte.

Nehmen wir an, dass die Gleichung

$$ps = RT$$

für gesättigte Dämpfe bis zum absoluten Nullpunkt besteht, so bekommen wir den Grenzwert

$$\left(\frac{p}{T}\right)_0 = 0.$$

Nun nähert p und T sich gleichzeitig dem Wert Null, und man schliesst folglich, dass der Wert von p unendlich klein im Vergleich mit dem Wert von T ist.

Führt man s statt p in Gleichung (18) ein, so bekommt man

$$(T \log\operatorname{nat} s)_0 = f_0 T_1,$$

und diese Gleichung lässt sich transformieren in folgende:

$$\left\{\tau \log\operatorname{nat}\left(\frac{s}{\sigma}\right)\right\}_0 = f_0. \tag{19}$$

Betrachtet man die Funktion $\tau \log\operatorname{nat}\left(\frac{s}{\sigma}\right)$ und bemerkt, dass bei kritischem Punkt ihr Wert null wird und als erste Näherung die Funktion durch eine Gerade darstellt, so hat man

$$\tau \log \operatorname{nat}\left(\frac{s}{\sigma}\right) = f_0 (1 - \tau). \tag{20}$$

Wir werden jetzt den Zahlenwert von f_0 zu bestimmen versuchen. Setzen wir in runder Zahl

$$ARm = 2,$$

so schreibt sich Gleichung (16)

$$\left(\frac{mr}{T_1}\right)_0 = 2f_0.$$

Nach der mechanischen Wärmetheorie ist die innere latente Wärme ϱ bestimmt durch die Gleichung

$$\varrho = r - Ap(s - \sigma).$$

Bei dem absoluten Nullpunkt wird folglich ϱ denselben Wert wie r bekommen und man hat also auch

$$\left(\frac{m\varrho}{T_1}\right)_0 = 2f_0.$$

Betrachtet man den Ausdruck $\frac{mr}{T_1}$ oder $\frac{m\varrho}{T_1}$ als Funktion von τ, so giebt eine graphische Zusammenstellung den Wert von f_0 zwischen 9 und 10. Zahlenrechnungen mit Gleichung (18) geben unsichere Resultate; Gleichung (20) zeigt auch, dass f_0 zwischen 9 und 10 schwankt. Als Mittelwert kann man setzen

$$f_0 = 9{\cdot}5.$$

Mit Hilfe des früher gefundenen Wertes von α bei absolutem Nullpunkt und bei atmosphärischem Druck leitet man her

$$(m\varrho\alpha)_0 = 6{\cdot}3.$$

Unsere Zahlenrechnungen setzen voraus, dass die Flüssigkeiten einer gemeinsamen Normalgleichung gehorchen; eine nähere Untersuchung zeigt indessen, dass dieses nicht der Fall ist; man muss die Flüssigkeiten in Klassen einteilen, und jede Klasse hat ihre eigene Normalgleichung oder jedenfalls ihre eigenen Zahlenkoëffizienten. Besonders tritt diese Verschiedenheit hervor, wenn man die Spannungskurve betrachtet. Schreibt man ihre Gleichung

$$\frac{1}{\pi} = \varphi(\tau),$$

und setzt τ gleich der reduzierten Siedetemperatur bei dem Druck einer Atmosphäre, so wird $\frac{1}{\pi} = p_1$, und man bekommt also eine Kurve, die den kritischen Druck als Ordinate und die reduzierte Siedetemperatur als Abscisse darstellt.

Versuchen wir nun sämtliche bekannte kritischen Werte aufzustellen, so sieht man gleich, dass sie nicht in einer und derselben Kurve liegen. Gewiss sind die Beobachtungen oft mit grossen Fehlern behaftet, und viele Punkte können wahrscheinlich ihre Stellen ändern; es giebt aber so grosse Abweichungen, dass man sie schwerlich als Beobachtungsfehler rechnen darf; es finden sich auch divergierende Punkte, die bei einer grossen Anzahl von Beobachtungen bestimmt sind und folglich als sicher betrachtet werden müssen.

Die Substanzen, für welche die Molekularvolume beim absoluten Nullpunkt berechnet sind, müssen wir z. B. mindestens in vier Klassen teilen; die Alkoholgruppe mit den relativ höchsten Ordinaten; die Estergruppe, deren wichtigster Repräsentant Äthyläther ist; die Benzolgruppe und die zweiatomigen Elemente mit den relativ niedrigsten Spannungen.

Die empirische Gleichung der Spannungskurve (17) enthält drei Koëffizienten a, b und f_0, die verbunden sind mittels folgender Relation:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_1 = f_1 = a - b + f_0.$$

Setzt man $a = b = 0$, so bekommt man $f_1 = f_0$, und wir haben die empirische Spannungskurve von van der Waals. Betrachtet man eine bestimmte Flüssigkeit, so kann man die drei Koëffizienten durch beobachtete Spannungen bestimmen, und man wird finden, dass die Kurve sehr genau sich sämtlichen Beobachtungen anschliesst; es ist darum nicht notwendig, Kurven von höherem Grade als dem zweiten bei Herleitung der Gleichung der Spannungskurve anzuwenden. Wollte man verlangen, dass der Scheitel der Kurve zweiten Grades in dem kritischen Punkt liegt, so hat man

$$b = 2a.$$

Setzt man für die Estergruppe $f_1 = 7{\cdot}0$, so findet man $a = 2{\cdot}5$ und $b = 5$.

Für die Benzolgrupe passt $a = 0$, $f_1 = 6{\cdot}0$ und $f_0 = 9{\cdot}5$.

Für die zweiatomigen Elemente kann man setzen $a = b = 0$ und $f_1 = f_0 = 5{\cdot}8$. Mit diesen Koëffizienten sind in Kolumne 1., 2. und 3. folgende Werte berechnet.

Werte von $\frac{1}{\pi}$.

τ	1.	2.	3.
0·57	228·4	181·1	79·4
0·58	182·3	144·4	66·7
0·59	146·7	116·1	56·2

τ	1.	2.	3.
0·60	119·0	94·1	47·7
0·61	97·2	77·0	40·8
0·62	79·9	63·3	35·0
0·63	66·3	52·5	30·1
0·64	55·2	43·8	26·1
0·65	46·4	36·9	22·6
0·66	39·0	31·1	19·9
0·67	33·2	26·5	17·4
0·68	28·2	22·6	15·3
0·69	24·2	19·5	13·5
0·70	20·8	16·8	12·0.

Zum Vergleich führen wir folgende Beobachtungen an:

1.

Substanz	τ	p_1
$C_4H_{10}O$	0·665	36·9 Atm.
$C_2H_4O_2$	0·631	61·6
$C_3H_6O_2$	0·647	50·7
$C_4H_8O_2$	0·664	41·2
$C_5H_{10}O_2$	0·676	35·9
$C_6H_{12}O_2$	0·681	31·9
C_3H_6O	0·648	58·1
C_5H_{12}	0·674	33·3
C_6H_{14}	0·679	30·0
C_8H_{18}	0·697	25·2
$C_{10}H_{14}$	0·688	21·3
$SnCl_4$	0·664	37·0

2.

Substanz	τ	p_1
C_6H_5F	0·640	44·6 Atm.
C_6H_5Cl	0·640	44·7
C_6H_5Br	0·639	44·6
C_6H_5J	0·640	44·6
CH_3Cl	0·602	73·0
$CHCl_3$	0·625	54·9
CCl_4	0·627	53·6
C_2H_5Cl	0·620	53·3
$C_2H_4Cl_2$	0·634	51·5
C_6H_6	0·630	52·0
C_7H_8	0·645	41·6
C_5H_{10}	0·648	34·0
NH_3	0·580	114·0
SO_2	0·614	78·9

3.

Substanz	τ	p_1
O_2	0·594	50·0 Atm.
N_2	0·619	34·0
Cl_2	0·571	83·9
CO	0·626	35·7

Die spezifische Wärme bei absolutem Nullpunkt.

Bezeichnet c_p und c_v die spezifische Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volum, so giebt die mechanische Wärmetheorie die Gleichung

$$c_p - c_v = A T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dT}.$$

Führen wir den Ausdehnungskoëffizienten und den Kompressionskoëffizienten ein, so schreibt sich die Gleichung

$$c_p - c_v = A T \frac{\alpha}{\beta} \alpha v = A R \left(\frac{\tau v}{\beta R T_1} \right) (\alpha T_1)^2 \tag{21}$$

Geht man nun bis absoluten Nullpunkt und führt die früher gefundenen Zahlenwerte ein, so bekommt man

$$(c_p - c_v)_0 = \frac{6{\cdot}9}{m}.$$

Dieser Wert gilt für Flüssigkeiten bei atmosphärischem Druck. Es ist wahrscheinlich, dass die Flüssigkeiten bei absolutem Nullpunkte nur unter sehr viel höherem Drucke existieren; für zunehmende Drucke nimmt der Wert von α ab, und wir können eine untere Grenze bestimmen aus Gl. (15). Setzt man in diese Gleichung α verschwindend klein, so bekommt man nämlich

$$(c_p - c_v)_0 = \frac{2}{m},$$

welcher Wert mit dem Wert für den Gaszustand zusammenfällt.

Bezeichnet U die Energie eines Körpers, so giebt die mechanische Wärmetheorie die Gleichung

$$\frac{\partial U}{\partial v} = A T^2 \frac{d\left(\frac{p}{T}\right)}{dT}.$$

Mit Hilfe der Zustandsgleichung (1) finden wir

$$\frac{dU}{dv} = - A R T^2 \frac{dx}{dT}.$$

Durch eine Integration können wir jetzt U bestimmen; wir müssen dann erinnern, dass U eine Funktion von v und T ist, und dass folglich die Integrationskonstante eine Funktion von T allein wird; wir können also schreiben

$$U = - A R T^2 \int \frac{dx}{dT} dv + F(T). \tag{22}$$

Setzen wir

$$c = \frac{\partial F(T)}{\partial T},$$

so finden wir infolge der Bedeutung der spezifischen Wärme bei konstantem Volum

$$c_v = -AR \int \frac{d\left(T^2 \frac{dx}{dT}\right)}{dT} dv + c. \tag{23}$$

Die Funktion x ist unbekannt; wir wissen nur, dass x für grossen Wert von v verschwindet. Für den Gaszustand können wir also schreiben, wenn der Druck genügend klein ist,

$$c_v = c.$$

Die Grösse c hängt nur von der Temperatur ab, und als erste Näherungsformel schreiben wir

$$c = c_0 + (h_1 + h_2 + h_3 + \cdots) T. \tag{24}$$

Hier bedeuten h_1, h_2, $h_3 \cdots$ Koëffizienten, die von den Atomen in dem Molekül abhängen. Vorläufig werden wir annehmen

$$h_1 = h_2 = h_3 = \ldots$$

und bezeichnet i die Anzahl der Atome, so schreibt sich die Gleichung

$$c = c_0 + ihT.$$

Man kann jetzt zwei Annahmen machen; entweder hat jedes Molekül seinen eigenen Wert von c_0, oder c_0 ist gemeinsam für alle Moleküle. Im letzten Falle müssen wir annehmen, dass c_0 denselben Wert wie bei einatomigen Molekülen hat und folglich

$$c_0 = \frac{3}{m}.$$

Unter dieser Voraussetzung sind folgende Werte berechnet.

Bei Temperaturen unter dem kritischen Punkt.

Substanz	T	mc	$mh.10^4$
$C_4H_{10}O$	420°	33·49	48
"	341	29·66	50
$C_4H_8O_2$	454	33·28	48
"	346	27·69	51
$C_{10}H_{16}$	487	66·86	50
C_3H_6O	454	21·92	42
"	341	18·11	44
C_6H_6	440	27·28	46
"	352	21·32	44
$C_2H_4Cl_2$	440	20·68	53
C_2H_5Br	405	18·67	48
$CHCl_3$	381	15·74	67
$SnCl_4$	484	22·40	80
PCl_3	451	16·51	75
SO_2	382	7·88	43
CS_2	411	10·14	58

Substanz	T	mc	$mh.10^4$
CH_4O	435	12·66	37
C_2H_6O	437	18·85	40
Cl_2	380	6·48	46
Br_2	428	6·88	45
J_2	564	6·52	31
Bei Temperaturen über dem kritischen Punkt.			
O_2	273	4·76	32
HCl	391	4·93	25
H_2S	386	6·34	29
CO_2	385	7·54	39
CH_4	386	7·51	23
C_2H_4	379	9·32	28
Bei hohen Temperaturen.			
H_2O	1873	11·80	16
CO_2	2073	12·60	15
H_2	3373	6·30	4·9
O_2	3873	7·30	5·5
N_2	4673	8·10	5·4.

Es geht deutlich hervor, dass die Temperaturfunktion nicht durch eine Gerade dargestellt werden kann. Die Frage muss bis auf weitere Beobachtungen offen bleiben.

Die Gefrierpunkte von verschiedenen Flüssigkeitsgemengen[1]).

Von

Raoul Pictet und **Michael Altschul**.

(Mit 1 Textfigur.)

Die physikalischen Gesetze der Krystallisation eines Gemenges mischbarer Flüssigkeiten haben seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Forscher erregt, ohne dass überall ein ausreichendes Verständnis derselben gewonnen worden wäre.

Die Erscheinungen bei der Krystallisation sind von verschiedenen Kräften beeinflusst. Die Anziehungskraft der Atomgruppen, welche dieselbe zu Krystallen vereinigt, ist oft im Kampfe mit der inneren Affinität der Flüssigkeitsmoleküle, so dass während der Krystallisation innere Reaktionen stattfinden.

Kühlt man eine Flüssigkeit langsam auf immer tiefere und tiefere Temperaturen ab, so können bekanntlich zwei Fälle eintreten, der Übergang in den festen Zustand erfolgt entweder plötzlich oder allmählich.

Eine Flüssigkeit der ersten Klasse nimmt die Form der festen Körper plötzlich an; unter bestimmten Bedingungen kommen mehrere Moleküle zusammen in Berührung, es entsteht das erste krystallinische Teilchen, welches nunmehr eine besondere Anziehung auf die Flüssigkeitsmoleküle ausübt. Ist die der Kälte ausgesetzte Flüssigkeit von vornherein mit einem Krystall desselben Stoffes in Berührung, so verläuft der Erstarrungsprozess regelmässig und immer bei derselben Temperatur; wenn aber kein fester Körper zugegen ist, so kann bekanntlich Überkältung eintreten, da die Vereinigung der ersten Moleküle zu einem geformten Teilchen nur durch ein zufälliges Zusammentreffen stattfindet.

Die Flüssigkeiten der zweiten Klasse werden nicht bei einem bestimmten Punkte fest, sondern allmählich dickflüssiger, das Volum nimmt

---

[1]) Vorgetragen in der Pariser Akad. der Wissensch. am 22. Oktober 1894.

ab, die innere Reibung dagegen zu und gehen auf diese Weise in einen Zustand über, welcher alle Eigenschaften besitzt, die die festen Körper charakterisieren, ohne aber irgend welche individuelle Form angenommen zu haben. Die Anziehungskraft der Flüssigkeitsmolekeln dieser Substanzen ist stark genug, um anderen Kräften zu widerstehen.

Die Erscheinungen bei der Krystallisation werden noch viel komplizierter, wenn ein Gemenge von zwei oder mehreren Flüssigkeiten einer tiefen Temperatur ausgesetzt wird. Den wirklichen Verlauf dieser Erscheinungen sind wir nicht in der Lage zu beobachten, wir können nur ihren Wert durch kalorimetrische Messungen bestimmen.

Schon vor mehreren Jahren hat einer von uns eine Untersuchung mit Lösungen von Strontiumzucker angestellt, da diese Methode eine grosse industrielle Verwertung fand. Wir nahmen jetzt diese Versuche wieder auf, um dieses Phänomen genauer zu erforschen und die Gesetzmässigkeit dieser Erscheinung — die als Ausnahme galt — zu verallgemeinern.

Wir bedienen uns zu diesem Zwecke verschiedener Flüssigkeitsgemenge, die methodisch gemischt sind, und ermitteln die Krystallisationspunkte derselben. In gleicher Zeit analysieren wir chemisch die Zusammensetzung der Krystalle und ihrer Mutterlauge.

Im folgenden geben wir die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit einem Gemenge von Äthylalkohol und Wasser angestellt haben.

I.

Die Gefrierpunkte von verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser.

Die Beobachtungen führten wir in folgender Weise aus:

1. Wir gingen von reinem absoluten Alkohol aus, den wir in verschiedenen Molekularverhältnissen mit Wasser mischten. Zu 1 Molekül Alkohol fügten wir 1, 2, 3 u. s. w. Molekül Wasser hinzu bis zu reinem Wasser.

2. Ausgehend von reinem absolutem Alkohol stellten wir Gemenge dar von 1, 2, 3 u. s. w. Prozent Wasser bis zu reinem Wasser.

Zur Kontrolle haben wir die Mischungen 1 und 2 dargestellt, indem wir nicht von Alkohol, sondern von reinem Wasser ausgingen.

Nachdem wir die berechneten Mengen gemischt und die spezifischen Gewichte bestimmt haben, geben wir einen Teil der Mischung in ein Gefäss von der Grösse einer starken Probierröhre. Das letztere ist mit

einem Stopfen geschlossen, welcher das Thermometer, sowie einen aus einem starken Glasstabe gebogenen Rührer trägt. Das Gefäss mit der Flüssigkeit, welche noch von einem Luftbad umgeben ist, wird im Kälteapparat eingesetzt, die Kältemaschinen in Bewegung gesetzt und unter lebhafter Bewegung des Rührers bewirkt man das Erstarren und bestimmt so den Gefrierpunkt der Mischung.

Wir lassen einen kleinen Teil der Masse auskrystallisieren, sodann ausserhalb des Apparates bis auf einen geringeren Rest wieder schmelzen und setzen das Gefäss in den Kälteraum zurück. Sowie die Temperatur unter den annähernd bekannten Gefrierpunkt gesunken ist, rühren wir heftig, worauf alsbald die Abscheidung der Krystalle eintritt. Das Thermometer steigt und bleibt dann längere Zeit auf einem Punkte stehen; diese Temperatur wird notiert. Dann lässt man diese Krystalle unter Umrühren schmelzen und liest wieder ab. Für eine dritte Ablesung lässt man die Krystallisation von neuem beginnen.

Für jede Mischung stellen wir mehrere Versuchsreihen an und nehmen das Mittel von allen diesen Zahlen.

Unsere Thermometer sind von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft.

Die Experimentalergebnisse drücken wir durch Kurven aus, die uns ein Bild der inneren Vorgänge geben.

In der nebenstehenden Zeichnung geben wir die Kurve der ersten Serie, mit *AA* bezeichnet, dieselbe umfasst die Mischungen im Verhältnis von einem Molekül Alkohol und einem Molekül Wasser, bis zu einem Molekül Alkohol zu 100 Molekülen Wasser.

Die Kurve *BB* entspricht der zweiten Serie, die mit reinem Wasser beginnt und sich bis zu 80 % Alkohol erstreckt.

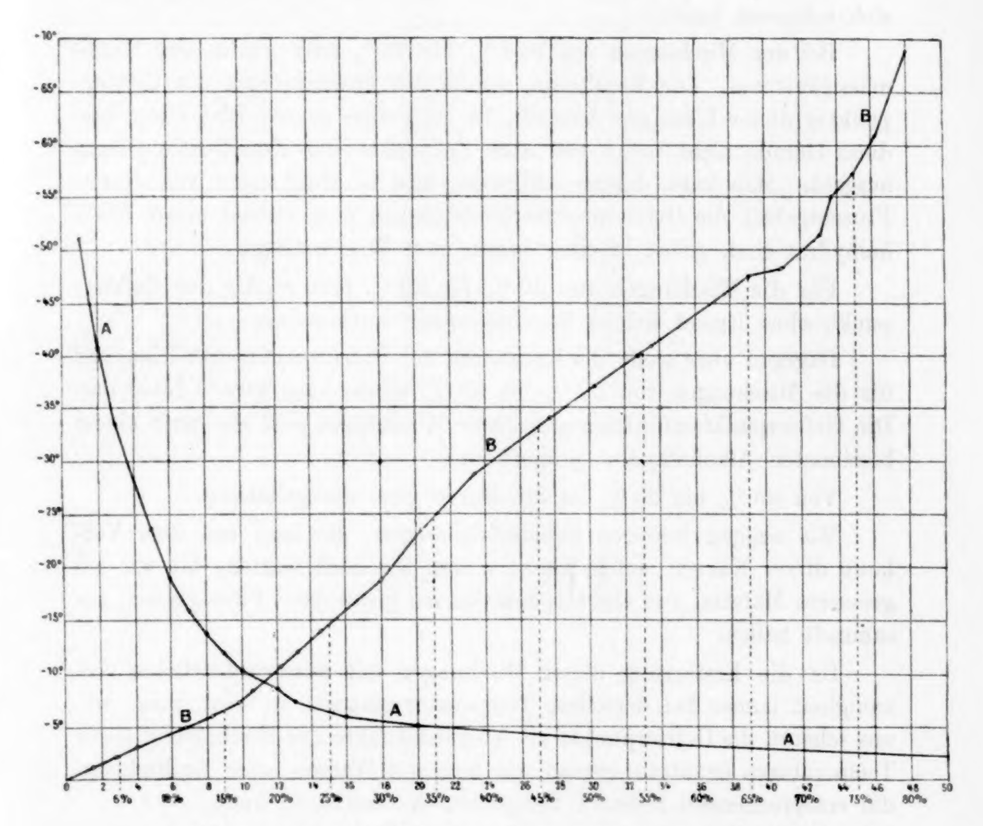
Der Teil der Kurve *BB* zwischen reinem und 80 %igem Alkohol, sowie zwischen 1 Molekül Alkohol bis zum ersten auf der Kurve *AA* aufgezeichneten Hydrat muss noch experimentell weiter verfolgt werden, da die genauen Untersuchungen bei dieser ganz tiefen Temperatur mit vielen Schwierigkeiten verknüpft sind.

Diskussion der Kurve *AA*. Wie man sieht, stellt die Kurve *AA* eine Hyperbel dar. Die Zuführung von Wasser, ein Molekül nach dem anderen, verursacht eine Verschiebung der Gefrierpunkte dieser verschiedenen Hydrate, welche sich durch die Formel

$$xy = \text{konst. (annähernd)}$$

ausdrückt.

Diskussion der Kurve *BB*. Die Kurve *BB* stützt sich auf eine grössere Anzahl von Beobachtungen, die von Prozent zu Prozent angestellt sind, sie giebt uns daher einen genaueren und zuverlässigeren Aufschluss über den Verlauf der Krystallisation der Gemenge, je nach ihrer Zusammensetzung.



In der Kurve *AA* ist die Zahl der Wassermolekeln auf 1 Molekül Alkohol als Abscisse angenommen.

In der Kurve *BB* ist als Abscisse der Prozentgehalt von Alkohol in der Mischung angenommen. Als Ordinaten sind in den beiden Kurven die Gefrierpunkte der Lösungen bezeichnet.

Betrachtet man die Kurve *BB*, so sieht man, dass der Teil der Kurve, welcher die Mischungen, die bis 6·8 % Alkohol enthalten, darstellt, eine gerade Linie ist, die von dem Eckpunkte des Koordinatensystems ausgeht. Diese alkoholischen Lösungen verhalten sich also wie

Salzlösungen, und man kann daraus den Schluss ziehen, dass für Lösungen der oben angegebenen Konzentration der Alkohol als einfache Lösung existiert, ohne irgendwelche Verbindung mit Wasser zu bilden.

Für die Mischungen von 6·8 % bis 16.4 % fällt der Gefrierpunkt, ohne dass jedoch eine regelmässige Beziehung zu der Konzentration sich erkennen liesse.

Bei den Mischungen von 16·4 % bis 30 % tritt wieder eine Regelmässigkeit auf. Die Resultante, welche die Abweichungen des Gefrierpunktes dieser Lösungen darstellt, ist auch eine gerade Linie, nur dass diese Gerade nicht mehr von dem Eckpunkte dos Koordinatensystems ausgeht. Man kann daraus schliessen, dass in Mischungen von diesem Prozentgehalt die Gefrierpunktserniedrigungen proportional einem Alkoholhydrat sind, gelöst in einer bestimmten Wassermenge.

Für die Mischungen von 30 % bis 39 % fällt wieder der Gefrierpunkt, ohne irgend welche Regelmässigkeit aufzuweisen.

Dagegen aber stellt die Resultante der Gefrierpunktserniedrigungen für die Mischungen von 39 % bis 65 % wieder eine gerade Linie dar. Die Gefrierpunktserniedrigungen dieser Mischungen sind also auch einem bestimmten Alkoholhydrat proportional.

Von 65 % bis 80 % ist die Kurve ganz unregelmässig.

Mit einigen weiteren Schlussfolgerungen, die man aus dem Verlaufe dieser Kurven ziehen kann, wollen wir noch warten, bis wir ein grösseres Material von Gefrierpunktskurven gemischter Flüssigkeiten gesammelt haben.

Da die Erstarrung dieser Mischungen mit ausserordentlicher Genauigkeit immer bei derselben Temperatur eintritt, so kann man, wie uns scheint, die Gefrierpunkte als Ausgangspunkte zur Bestimmung tiefer Temperaturen benutzen, ebenso wie man mit Wasser- oder Anilindampf die entsprechenden höheren Temperaturen bestimmen kann.

Wir möchten noch auf eine Erscheinung, die wir bei den Versuchen beobachtet haben, aufmerksam machen. Lässt man eine Mischung, in welcher Alkohol der Hauptbestandteil ist, im Kälteraum ruhig stehen, so scheiden sich allmählich Krystalle mit sehr schön ausgebildeten hexagonalen Formen aus. Bei einer Mischung von der Formel „Alkohol + 7 Wasser“ tritt diese Krystallisation nicht mehr auf.

Die Gefrierpunkte von einigen Mischungen aus Alkohol und Wasser.

Alkoholhydrate	Spez. Gewicht	Prozentgehalt von Alkohol	Gefrierpunkt
Alkohol + H_2O	0·8671	71·9%	—51·3°
„ + $2 H_2O$	0·9047	56·1	—41·0
„ + $3 H_2O$	0·9270	46·3	—33·9
„ + $4 H_2O$	0·9417	39·0	—28·7
„ + $5 H_2O$	0·9512	33·8	—23·6
„ + $6 H_2O$	0·9578	29·9	—18·9
„ + $7 H_2O$	0·9627	26·7	—16·0
„ + $8 H_2O$	0·9662	24·2	—14·0
„ + $9 H_2O$	0·9689	22·1	—12·2
„ + $10 H_2O$	0·9712	20·3	—10·6
„ + $11 H_2O$	0·9732	18·8	— 9·4
„ + $12 H_2O$	0·9747	17·5	— 8·7
„ + $13 H_2O$	0·9761	16·4	— 7·5
„ + $16 H_2O$	0·9793	13·8	— 6·1
„ + $20 H_2O$	0·9824	11·3	— 5·0
„ + $35 H_2O$	0·9870	6·8	— 3·0
„ + $50 H_2O$	0·9916	4·8	— 2·0
„ + $100 H_2O$	0·9962	2·5	— 1·0

Über die
Gefrierpunkte einiger organischer Flüssigkeiten.

Von

M. Altschul und **B. von Schneider.**

Hinsichtlich der Gefrierpunkte organischer Körper sind bis jetzt sehr wenig Regelmässigkeiten beobachtet worden, lange nicht so häufig wie bei den Siedetemperaturen. Der Grund mag wohl darin liegen, dass ein grosser Teil der organischen Flüssigkeiten bei den Temperaturen, die gewöhnlich den Laboratorien zur Verfügung stehen, nicht erstarren, daher ausgedehnte und vergleichende Beobachtungen z. B. in homologen Reihen nur in vereinzelten Fällen bis jetzt gelungen sind. Bei den dem Pictetschen Laboratorium zu Gebote stehenden Einrichtungen war indessen eine bedeutende Erweiterung des bisherigen Beobachtungsgebiets zu erwarten. Wir haben daher unter Leitung des Herrn Professor Raoul Pictet einige Gefrierpunkte bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurden die Substanzen, nach vorhergehender Reinigung, in Reagenzröhren aus ziemlich starkem Glase gebracht; letztere waren von Stopfen verschlossen, durch welche die Thermometer, umgeben von Rührern, eingeführt waren. Die Reagenzgläser waren von einem Luftbade umgeben, um die Abkühlung langsamer und gleichmässiger zu gestalten.

Dieser Apparat wurde nun in abgekühlten Alkohol gebracht und unter fortwährendem Rühren die Erstarrungstemperaturen der Substanzen beobachtet. Die Thermometer waren in der Reichsanstalt geprüft.

Auf diese Weise haben wir folgende Beobachtungen gemacht:

	Name der Substanz	Erstarrungstemperatur
1.	Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$	— 47·9°
2.	Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$	— 17·0
3.	Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$	— 17·0
4.	Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$	— 13·5
5.	Pyridin C_5H_5N	bei — 100° noch flüssig
6.	Piperidin $C_5H_{11}N$	— 17
7.	Chinolin C_9H_7N	— 19·5
8.	Zimtaldehyd C_9H_8O	— 7·5
9.	Propionsäure C_2H_5COOH	— 24·5
10.	Orthoxylol $C_6H_4(CH_3)_2$ (1·2)	— 45·0

Name der Substanz	Erstarrungstemperatur
11. Toluol $C_6H_5CH_3$	bei — 100° noch nicht erstarrt
12. Isobuttersäure $\frac{CH_3}{CH_3} > CH.COOH$	bei — 80° noch nicht erstarrt
13. Milchsäure $CH_3.CH.OH.COOH$	„ „ „ „ „
14. Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$	„ „ „ „ „
15. Acetessigester $CH_3CO.CH_2.CO.O.C_2H_5$	„ „ „ „ „
16. Monomethylanilin $C_6H_5.NH.CH_3$	„ „ „ „ „
17. Metaxylol $C_6H_4(CH_3)_2$	„ „ „ „ „

Ergebnisse der Beobachtungen.

I. Tritt in der aromatischen Reihe eine Methylgruppe ein, so wird der Gefrierpunkt herabgedrückt, daher erstarrt Toluol $C_6H_5.CH_3$ selbst bei — 100° noch nicht, während Benzol C_6H_6 bei + 4° schmilzt; ebenso erstarrt Anilin $C_6H_5.NH_2$ bei — 8°, während Methylanilin $C_6H_5.NH.CH_3$ bei — 80° noch nicht friert.

II. Substituiert man ein Wasserstoffatom der eintretenden Methylgruppe durch Chlor, so steigt der Erstarrungspunkt. Diese Steigerung nimmt ab mit der Anhäufung von Chloratomen, wie man aus folgenden Zahlen sehen kann:

Toluol $C_6H_5.CH_3$	friert bei — 100° noch nicht
Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$	krystallisiert bei — 47·9°
Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$	„ „ — 17·0
Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$	„ „ — 17·0

III. Bayer machte zuerst auf eine Regelmässigkeit aufmerksam, welche lautet: „Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt, die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt“ (Bayer, Berichte **10**, 1286). Diese Regelmässigkeit hat sich auch bei diesen Versuchen bestätigt; so besitzt Propionsäure $CH_3.CH_2.COOH$ den Gefrierpunkt — 24°, während Essigsäure $CH_3.COOH$ bei + 16·5° schmilzt und die normale Buttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ bei — 19° erstarrt.

IV. Je symmetrischer das Molekül isomerer Verbindungen beschaffen ist, um so höher liegt der Gefrierpunkt, daher erstarrt Isobuttersäure $\frac{CH_3}{CH_3} > CH.COOH$ bei — 80° noch nicht, während die normale Buttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ bei — 19° schmilzt; ganz analog findet man den Gefrierpunkt der normalen Kapronsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ bei — 18°, während Diäthylbuttersäure $\frac{CH_3}{CH_3} > CH.CH_2.CH_2.COOH$ bei dieser Temperatur noch lange nicht erstarrt.

Ferner bietet das Verhalten von Ortho-, Meta- und Para-Xylol auch Analogiepunkte zu obigem Satze.

Institut Raoul Pictet, Berlin.

Die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit.

Von

Raoul Pictet und **Michael Altschul.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Da wir zu dem Betriebe unserer Kältemaschinen Stickoxydul N_2O gebrauchen und es zu diesem Zwecke wie auch zur Narkose im grossen herstellen, haben wir nach einer Methode Umschau gehalten, welche uns ermöglicht, die Reinheit des Stickstoffoxyduls schnell und verlässlich bestimmen zu können.

Die Erfahrungen, die wir bei dem Betriebe gemacht haben, sind uns hierbei zu statten gekommen; es zeigte zich nämlich, dass die kleinste Verunreinigung die Verflüssigung des Lachgases erschwert, ja zuweilen unmöglich macht. Wir arbeiten immer unter einem bestimmten Drucke, und wenn das dargestellte Stickoxydul bei einer bestimmten Temperatur sich nicht verflüssigen lässt, so ist es ein Zeichen, dass dasselbe unrein ist. Mit anderen Worten: die kleinste Verunreinigung hat einen grossen Einfluss auf die kritischen Daten.

Nachdem mehrere Analysen gezeigt haben, dass man die kritischen Daten beim Lachgas als Kriterium der Reinheit benutzen kann, haben wir Versuche angestellt, um zu sehen, ob man die kritische Temperatur im allgemeinen als Kriterium der chemischen Reinheit betrachten kann?

Wir haben nun mit Freuden konstatiert, dass zu den beiden, viel angewandten Methoden des Schmelz- und des Siedepunktes noch die kritische Temperatur sich als würdige dritte im Bunde gesellen kann.

Zu diesem Zwecke haben wir die kritische Temperatur von einigen absolut reinen Substanzen bestimmt, die letzteren mit etwas Alkohol oder Äther gemengt und die kritische Temperatur derselben nochmals beobachtet.

Nachdem die ersten qualitativen Versuche ein befriedigendes Resultat ergeben haben, haben wir die kritische Temperatur von folgenden Substanzen bestimmt:

1a. Absolut reines Chloroform.
1b. Dasselbe Chloroform mit einigen Tropfen Alkohol.

2a. Absolut reines Chloräthyl.
2b. Dasselbe Chloräthyl mit einigen Tropfen Alkohol.

3a. Absolut reines Pental.
3b. Pental käuflich.

Die kritischen Temperaturen der reinen Substanzen waren [1]):

Chloroform	258·8°
Chloräthyl	181·8
Pental	201·0.

Die kleinste Zugabe von Alkohol oder Äther hat auf die kritische Temperatur einen sehr grossen Einfluss. So sank die kritische Temperatur von Chloroform bei einer Zugabe von einigen Tropfen Alkohol bis zu 255°, ein Unterschied von 3·8°, während der Siedepunkt nur eine Änderung von 0·1 bis 0·2° gezeigt hat.

Bei Chloräthyl stieg die kritische Temperatur bei derselben Zugabe von Alkohol um 6°, während der Siedepunkt nur um 1·0° gestiegen war.

Bei Pental war im Siedepunkte kein Unterschied zu bemerken, wohl aber in der kritischen Temperatur; während die kritische Temperatur von dem gereinigten Pental 201° beträgt, hat das käufliche Pental die kritische Temperatur von 199·5°, ein Unterschied in $1^1/_2$ Grad. Wie eine chemische Analyse nachher zeigte, war das käufliche Pental von kleinen Mengen Aldehyd verunreinigt.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, hat sich die kritische Temperatur als ein sehr gutes Kriterium für die Reinheit der chemischen Substanzen bewährt und ist bedeutend empfindlicher als der Siedepunkt.

Die Beobachtungen wurden in dem Luftbade ausgeführt, das einer von uns in dieser Zeitschrift schon beschrieben hat [2]), wir werden daher auf diesen Punkt hier nicht näher eingehen, wollen nur bemerken, dass die Bestimmung der kritischen Temperatur auf die dort angegebene Weise keine Schwierigkeiten mehr bietet, und dass man nach einiger Übung die kritische Temperatur mit einer Genauigkeit von 0·1° bestimmen kann.

---

[1]) Das Thermometer wird jetzt mit einem Luftthermometer verglichen, die Zahlen sind also noch zu korrigieren, auf das Gesamtergebnis hat dies aber keinen Einfluss.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 581.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine Beobachtung aufmerksam machen. Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur von Chloroform hat sich gezeigt, dass das reine Chloroform ohne Alkohol, wenn es von der Luft abgeschlossen ist, viel haltbarer ist als mit Alkohol. Der Inhalt des Röhrchens von Chloroform mit Alkohol ist nach den ersten paar Beobachtungen braun geworden, hat sich zersetzt, während ein zweites Röhrchen mit Chloroform ohne Alkohol, welches wir mehrmals bis zur kritischen Temperatur, auch 50° höher erhitzt haben, ganz unverändert geblieben ist. Dies Verhalten hat sich auch bei den weiteren Versuchen gezeigt.

Wir setzen die Versuche mit der kritischen Temperatur fort und gedenken auch den Einfluss einer Verunreinigung auf den kritischen Druck der Substanzen zu studieren.

Institut Raoul Pictet, Berlin.

Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lösungen des Chlorwasserstoffes.

Von

Otto Schönrock.

Im Jahre 1889 veröffentlichte Herr Perkin[1]) Versuche, denenzufolge die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff ungefähr doppelt so gross war als die, welche sich aus Lösungen in Amyläther ergab. Auf Grund dieser Versuche äusserte Herr Ostwald[2]) die Vermutung, dass der Zustand der elektrolytischen Dissociation, in welchem sich die in Wasser gelöste Salzsäure befindet, diese Abweichung bedinge. Die in meiner Inauguraldissertation[3]) auseinander gesetzten Versuche wurden zur Prüfung dieser Vermutung ausgeführt, und zwar kam ich zu dem Resultat, dass ein Einfluss der elektrolytischen Dissociation auf die Erscheinungen der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene nicht besteht. Unter anderem untersuchte ich auch eine Lösung von Chlorwasserstoff in Amyläther, die ergab, dass Chlorwasserstoff in Wasser und Amyläther die Polarisationsebene gleich stark dreht. Herr Perkin[4]) hat nun in einer zweiten Arbeit seine Versuche wiederholt, und da er seine früheren Angaben bestätigt fand, so schloss er, dass mein Versuch falsch sei. Um zu einer endgültigen Entscheidung zu kommen, habe ich die Drehung des Chlorwasserstoffes nochmals untersucht; die nunmehr erhaltenen Resultate finden sich in dieser Abhandlung.

Gleich hier möchte ich bemerken, dass sowohl Herrn Perkins Versuchsdaten wie auch die meinigen richtig sind. Um Entschuldigung muss ich wohl bitten, wenn ich im folgenden die Versuchsdaten in ausführlichster Weise wiedergebe, doch sehe ich mich dazu gezwungen, weil sowohl Herr Perkin mit der Bemerkung, dass nicht nur meine

[1]) Journ. Chem. Soc. **55**, 680. 1889.
[2]) Journ. Chem. Soc. **59**, 198. 1891.
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 753. 1893.
[4]) Journ. Chem. Soc. **65**, 20. 1894.

so verdünnte Lösung von Chlorwasserstoff in Amyläther sondern auch all die andern „sehr verdünnten" (?) Lösungen in meiner Dissertation am besten nicht erst untersucht worden wären, fast alle Resultate meiner Dissertation in Frage stellt, als auch weil Herr Ostwald[1]) auf Grund der Versuche von Herrn Perkin zu dem Resultat kommt, dass „damit allerdings auch die übrigen Angaben Schönrocks zweifelhaft werden". Ich hoffe nun, dass auf Grund dieser Arbeit zugegeben werden wird, dass alle Versuchsresultate in meiner Dissertation der Wahrheit entsprechen, dass aber eine der aus ihnen gezogenen Folgerungen nicht richtig ist, nämlich die, dass die spezifische Drehung einer Substanz unabhängig von der Konzentration der Lösung sei. Doch sei bemerkt, dass trotzdem das Hauptresultat meiner Dissertation, dass auf die Grösse der elektromagnetischen Drehung die elektrolytische Dissociation keinen Einfluss habe, richtig bleibt.

Ich muss noch ausdrücklich bemerken, dass die in meiner Dissertation und in dieser Arbeit veröffentlichten Versuche nicht etwa aus vielen herausgesucht worden sind, sondern dass diese beiden Arbeiten das gesamte Beobachtungsmaterial enthalten. Es dürfte schon hieraus folgen, dass meine Lösungen durchaus noch nicht so verdünnt waren resp. verdünnt sind, dass man sie überhaupt nicht erst hätte untersuchen sollen. Denn es wäre doch höchst eigentümlich, wenn sämtliche verdünnte Lösungen immer zufällig die Werte ergeben haben sollten, die man gerade aus anderen Gründen erwartet hatte, oder die schon konzentriertere Lösungen kennen gelehrt hatten.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des zweiten chemischen Universitäts-Instituts im Laufe eines Monats durchgeführt. Innerhalb dieser Zeit wurden 6 Flüssigkeiten und 19 Lösungen untersucht, woraus schon gefolgert werden dürfte, dass in der auf jede Chlorwasserstoff-Lösung verwandten Zeit die langsam eintretende Zersetzung des Lösungsmittels nur gering gewesen sein konnte. Herrn Geheimrat Landolt spreche ich auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank aus, dass derselbe mir gestattete, die Untersuchungen während der Ferien auszuführen.

Die Untersuchungen wurden ganz in der Weise ausgeführt, wie es in meiner ersten Arbeit geschehen ist. Zumeist wurden nach Herstellung der Lösungen diese zunächst analysiert, dann Drehungen und Dichten ermittelt, und schliesslich wurde die im Polarisationsrohr befindlich gewesene Lösungsmenge noch einmal analysiert. Aus den beiden Ana-

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 183 (Referat). 1894.

lysen vor und nach der Bestimmung der Drehung lässt sich somit ersehen, wie weit einerseits die Zersetzung des Lösungsmittels durch Chlorwasserstoff während der ganzen Versuchsdauer vorgeschritten ist, und wie viel Chlorwasserstoff andrerseits bei der Füllung und Leerung des Polarisationsrohres aus der Lösung entwichen sein kann.

Zu einem Teil dieser Versuche diente noch das alte Polarisationsrohr, dessen Deckplättchen durch messingene Schraubenköpfe angedrückt wurden. Da aber diese Messingverschlüsse durch die konzentrierten Chlorwasserstoff-Lösungen stark angegriffen und die Lösungen getrübt und verunreinigt wurden, liess ich in der Werkstatt von Schmidt und Hänsch ein Polarisationsrohr anfertigen, dessen Deckplättchen fest gekittet waren, und das ein seitliches weites Ansatzrohr zur bequemen Füllung besass. Dieses Rohr hatte wie das alte eine Länge von ungefähr 80 cm. In die neue Röhre durfte Wasser nicht gefüllt werden, weil dieses den Kitt der Deckplättchen aufgelöst haben würde; die mit diesem Rohr bestimmten Drehungen wurden deshalb auf die Drehung des Äthylalkohols bezogen. Dies geschieht in folgender Weise.

Es sei w_1 die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung des Wassers und d_1 seine Dichte; dann tritt bei der Berechnung der spezifischen Drehung einer Substanz stets der Quotient $\frac{d_1}{w_1}$ auf. Ist nun w_a die Drehung des Äthylalkohols im neuen Rohr, d_a seine Dichte und s_a seine bereits bekannte spezifische Drehung, so würde der Quotient $\frac{d_1}{w_1}$ für Wasser im neuen Rohr sein

$$\frac{d_1}{w_1} = \frac{s_a\, d_a}{w_a}.$$

In der alten Bezeichnungsweise wird also die spezifische Drehung für flüssige chemische Verbindungen

$$s = \frac{w}{d}\,\frac{s_a\, d_a}{w_a}$$

und für aufgelöste Substanzen

$$s = \frac{w\,\frac{s_a\, d_a}{w_a} - s_1\, l_1}{l}.$$

Der leichteren Übersicht wegen werde ich die Flüssigkeiten und Lösungen mit fortlaufenden Nummern versehen, denen ich ein Sternchen beisetze, wenn die betreffende Flüssigkeit oder Lösung im neuen Polarisationsrohr untersucht worden ist, wenn also die Rechnung nach den obigen Formeln zu erfolgen hat.

Was die Herstellung der Chlorwasserstoff-Lösungen betrifft, so wurde das aus Natriumchlorid und Schwefelsäure hergestellte Chlorwasserstoffgas stets in einem so langsamen Strome durch das Lösungsmittel geleitet, dass der ganze Chlorwasserstoff bereits absorbiert war, bevor er die Oberfläche zu erreichen vermochte. Das Chlorwasserstoffgas wurde zunächst durch eine Waschflasche geleitet, die mit mit konzentrierter Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt war, dann durch zwei mit Chlorcalcium gefüllte Trockentürme und schliesslich durch zwei ungefähr 74 cm lange Glasröhren, die abwechselnd mit Glaswolle und Phosphorsäureanhydrid gefüllt waren; dann erst gelangte das vollkommen getrocknete Chlorwasserstoffgas in das Lösungsmittel. Die verdünnteren Lösungen wurden nicht etwa aus den konzentrierten durch Verdünnen erhalten, sondern jede Lösung wurde besonders hergestellt, wobei stets eine neue Menge reiner Substanz als Lösungsmittel verwendet wurde.

Den Säuregehalt der Lösungen bestimmte ich durch Titrieren mit Natronlauge. Hierzu dienten Normallösungen von Natronlauge und Salzsäure, die von Kahlbaum bezogen wurden. Analysen der Normal-Salzsäure ergaben, dass diese genau normal war, und da sich gleiche Volumina der beiden Normallösungen thatsächlich neutralisierten, so war auch die Natronlauge genau normal.

Wie in meiner ersten Arbeit bezeichnet

t die Beobachtungstemperatur bei Bestimmung der elektro-magnetischen Drehung,

d die dieser Temperatur entsprechende, auf Wasser von 4^0 als Einheit bezogene Dichte,

ϱ die Anzahl g aufgelöster Substanz in 100 g Lösung,

l die Menge der in 1 ccm einer Lösung enthaltenen Substanz in g,

l_1 die Menge des in 1 ccm einer Lösung enthaltenen Lösungsmittels in g,

τ die Dauer des Stromschlusses in Minuten,

μ die vom Strom ausgeschiedene Menge Silber in mg,

J die Stromstärke in Amp.,

D die einfache beobachtete Drehung der Polarisationsebene in Winkelminuten,

w die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung,

s die spezifische Drehung,

S die molekulare Drehung.

Zunächst mögen die Herstellung der Lösungen und die Resultate ihrer Analysen angegeben werden.

1. Wasser H_2O.

2. Amyläther $C_{10}H_{22}O$.

Derselbe war von Kahlbaum bezogen und drehte die Polarisationsebene in dem 80 cm langen Polarisationsrohr um circa 28′ nach rechts, war also nur sehr wenig aktiv. Ich werde diese permanenten Drehungen immer in folgender Weise ungefähr angeben: Drehung = + 28′.

3. Amylalkohol $C_5H_{12}O$. Drehung = — 456′.

4*. Amylalkohol $C_5H_{12}O$. Drehung = — 382′.

5. Äthylalkohol C_2H_6O.

6*. Äthylalkohol C_2H_6O.

7. Äthylalkohol in Wasser.

Es wurden gemischt 96·4 g Äthylalkohol und 179·6 g Wasser. Die Lösung enthält also $\varrho = 34{\cdot}928$ % Äthylalkohol.

8*. Amyläther in Amylalkohol.

Es wurden gemischt 26·72 g Amyläther und 105·49 g Amylalkohol. Die Lösung enthält also $\varrho = 20{\cdot}210$ % Amyläther. Drehung = — 295′.

9*. Amyläther in Äthylalkohol.

Es wurden gemischt 24·66 g Amyläther und 111·95 g Äthylalkohol. Die Lösung enthält also $\varrho = 18{\cdot}051$ % Amyläther. Drehung = + 7′.

10. HCl in Wasser.

19·0599 g	Lösung	brauchen	59·95 ccm	$NaOH$	ϱ = 11·439 %
12·7436 „	„	„	40·30 „	„	ϱ = 11·502 „
13·8100 „	„	„	43·35 „	„	ϱ = 11·417 „
				Mittel	ϱ = 11·453 „

11. HCl in Wasser.

10·4651 g	Lösung	brauchen	72·15 ccm	$NaOH$	ϱ = 25·075 %
9·7338 „	„	„	67·00 „	„	ϱ = 25·034 „
				Mittel	ϱ = 25·055 „

12. HCl in Amyläther. Beim Beginn der Versuchsreihe:

11·0973 g	Lösung	brauchen	2·40 ccm	$NaOH$	ϱ = 0·78658 %
12·9394 „	„	„	2·80 „	„	ϱ = 0·78703 „
12·9364 „	„	„	2·75 „	„	ϱ = 0·77314 „
				Mittel	ϱ = 0·78225 „

Zum Schluss der Versuchsreihe:

12·9521 g	Lösung	brauchen	2·65 ccm	$NaOH$	ϱ = 0·74413 %
13·4275 „	„	„	2·75 „	„	ϱ = 0·74485 „
				Mittel	ϱ = 0·74449 „

Gerechnet wurde mit dem Hauptmittel $\varrho = 0{\cdot}76337$ %. Bei der Sättigung mit Chlorwasserstoff trübt sich zwar der Amyläther, wird

aber nach längerem Stehen unter Abscheidung eines geringen gelblichen Bodensatzes oder auch durch Filtrieren klar. Diese Lösung raucht nicht. Drehung $= + 34'$.

13. *HCl* in Amyläther.

12·9776 g Lösung brauchen	8·45 ccm *NaOH*		$\varrho =$ 2·3682 %
13·7078 „ „ „	8·80 „ „		$\varrho =$ 2·3348 „
12·8782 „ „ „	8·25 „ „		$\varrho =$ 2·3298 „
		Mittel	$\varrho =$ 2·3443 „

Die Lösung raucht ein wenig. Drehung $= + 35'$.

14. *HCl* in Amyläther.

13·4217 g Lösung brauchen	12·75 ccm *NaOH*		$\varrho =$ 3·4549 %
13·3168 „ „ „	12·55 „ „		$\varrho =$ 3·4275 „
12·7844 „ „ „	12·20 „ „		$\varrho =$ 3·4708 „
		Mittel	$\varrho =$ 3·4511 „

Drehung $= + 38'$.

15*. *HCl* in Amyläther.

Bei den folgenden, mit einem Sternchen versehenen Lösungen finden sich stets zunächst die Analysen beim Beginn der Versuchsreihe und dann die Analysen des Rohrinhalts, die, wie schon bemerkt, ganz zum Schluss der Versuchsreihe gemacht wurden.

11·3630 g Lösung brauchen	28·80 ccm *NaOH*		$\varrho =$ 9·2180 %
11·6366 „ „ „	29·20 „ „		$\varrho =$ 9·1264 „
		Mittel	$\varrho =$ 9·1722 „
13·2013 „ „ „	31·80 „ „		$\varrho =$ 8·7612 „
12·8896 „ „ „	31·00 „ „		$\varrho =$ 8·7470 „
		Mittel	$\varrho =$ 8·7541 „
		Hauptmittel	$\varrho =$ 8·9632 „

Die Lösung raucht bereits ziemlich stark. Drehung $= + 45'$.

16. *HCl* in Amylalkohol.

Beim Beginn der Versuchsreihe:

13·2084 g Lösung brauchen	5·70 ccm *NaOH*		$\varrho =$ 1·5695 %
13·4882 „ „ „	5·85 „ „		$\varrho =$ 1·5774 „

Zum Schluss der Versuchsreihe:

14.6088 g Lösung brauchen	6·35 ccm *NaOH*		$\varrho =$ 1·5809 %
14·4742 „ „ „	6·30 „ „		$\varrho =$ 1·5830 „
		Mittel	$\varrho =$ 1·5777 „

Bei der Sättigung mit Chlorwasserstoff färbt sich der Amylalkohol ein wenig bräunlich. Die Chlorwasserstoff-Lösungen in Amylalkohol und Äthylalkohol rauchen gar nicht oder nur sehr wenig. Drehung $=$ $- 424'$.

17*. HCl in Amylalkohol.

13·5585 g Lösung brauchen	25·80 ccm $NaOH$		ϱ = 6·9207 %
12·0084 „ „ „	22·75 „ „		ϱ = 6·8903 „
		Mittel	ϱ = 6·9055 „
11·7538 „ „ „	22·20 „ „		ϱ = 6·8693 „
13·5888 „ „ „	25·65 „ „		ϱ = 6·8652 „
		Mittel	ϱ = 6·8673 „
Drehung = — 333′.		Hauptmittel	ϱ = 6·8864 „

18*. HCl in Amylalkohol.

14·6800 g Lösung brauchen	38·25 ccm $NaOH$		ϱ = 9·4763 %
12·6252 „ „ „	33·05 „ „		ϱ = 9·5208 „
		Mittel	ϱ = 9·4986 „
15·5464 „ „ „	40·60 „ „		ϱ = 9·4982 „
13·2840 „ „ „	34·50 „ „		ϱ = 9·4456 „
		Mittel	ϱ = 9·4719 „
Drehung = — 299′.		Hauptmittel	ϱ = 9·4853 „

19. HCl in Äthylalkohol. Beim Beginn der Versuchsreihe:

12·9766 g Lösung brauchen	23·50 ccm $NaOH$		ϱ = 6·5864 %
12·6544 „ „ „	22·95 „ „		ϱ = 6·5960 „

Zum Schluss der Versuchsreihe:

14·6195 g Lösung brauchen	26·45 ccm $NaOH$		ϱ = 6·5800 %
14·1436 „ „ „	25·50 „ „		ϱ = 6·5572 „
13·8040 „ „ „	25·15 „ „		ϱ = 6·6264 „
14·0912 „ „ „	25·45 „ „		ϱ = 6·5687 „
		Mittel	ϱ = 6·5858 „

20*. HCl in Äthylalkohol.

12·0945 g Lösung brauchen	32·65 ccm $NaOH$		ϱ = 9·8182 %
15·5122 „ „ „	41·75 „ „		ϱ = 9·7888 „
		Mittel	ϱ = 9·8035 „
13·8274 „ „ „	37·05 „ „		ϱ = 9·7452 „
11·8260 „ „ „	31·70 „ „		ϱ = 9·7490 „
		Mittel	ϱ = 9·7471 „
		Hauptmittel	ϱ = 9·7753 „

21*. HCl in Äthylalkohol.

12·3269 g Lösung brauchen	49·70 ccm $NaOH$		ϱ = 14·664 %
11·4210 „ „ „	46·15 „ „		ϱ = 14·696 „
		Mittel	ϱ = 14·680 „
15·1896 „ „ „	61·05 „ „		ϱ = 14·618 „
16·8422 „ „ „	67·60 „ „		ϱ = 14·598 „
		Mittel	ϱ = 14·608 „
		Hauptmittel	ϱ = 14·644 „

22. HCl in Wasser und Äthylalkohol.

Eine Lösung von HCl in Wasser ergab:

15·2093 g Lösung brauchen	104·95 ccm $NaOH$		ϱ = 25·097 %
12·3681 „ „ „	85·25 „ „		ϱ = 25·069 „
		Mittel	ϱ = 25·083 „

Es wurden gemischt 154·75 g dieser Lösung und 148·34 g Äthylalkohol. Es berechnen sich also 12·806 % *HCl*; 38·252 % Wasser; 48·942 % Äthylalkohol. Diese Werte werden der späteren Berechnung der spezifischen Drehung des Chlorwasserstoffs zu Grunde gelegt werden. Zur Kontrolle wurden noch Chlorwasserstoff-Analysen ausgeführt. Beim Beginn der Versuchsreihe:

13·1055 g Lösung brauchen	46·30 ccm	*NaOH*		ϱ = 12·849 % *HCl*
14·8213 „ „ „	52·15 „	„		ϱ = 12·797 „ „
			Mittel	ϱ = 12·823 „ „

Analysen des Rohrinhalts zum Schluss der Versuchsreihe:

13·2214 g Lösung brauchen	46·70 ccm	*NaOH*		ϱ = 12·846 % *HCl*
15·2958 „ „ „	53·85 „	„		ϱ = 12·804 „ „
			Mittel	ϱ = 12·825 „ „

23. *HCl* in Wasser und Äthylalkohol.

Es wurden gemischt 87·2 g Äthylalkohol und 240·8 g der Lösung 11 von *HCl* in Wasser. Es berechnen sich also 18·395 % *HCl*; 55·019 % Wasser; 25·586 % Äthylalkohol. Zwei Chlorwasserstoff-Analysen ergaben:

11·6830 g Lösung brauchen	59·20 ccm	*NaOH*		ϱ = 18·429 % *HCl*
9·6860 „ „ „	49·10 „	„		ϱ = 18·437 „ „
			Mittel	ϱ = 18·433 „ „

24*. *HCl* in Amylalkohol und Amyläther.

Eine Lösung von *HCl* in Amylalkohol ergab:

11·1949 g Lösung brauchen	51·35 ccm	*NaOH*		ϱ = 16·682 %
10·4438 „ „ „	47·70 „	„		ϱ = 16·611 „
			Mittel	ϱ = 16·647 „

Es wurden gemischt 152·64 g dieser Lösung und 48·56 g Amyläther. Es berechnen sich also 12·629 % *HCl*; 63·236 % Amylalkohol; 24·135 % Amyläther. Zur Kontrolle Chlorwasserstoff-Analysen:

10·5373 g Lösung brauchen	36·45 ccm	*NaOH*		ϱ = 12·581 % *HCl*
10·5618 „ „ „	36·60 „	„		ϱ = 12·603 „ „
			Mittel	ϱ = 12·592 „ „
12·5110 „ „ „	42·95 „	„		ϱ = 12·486 „ „
12·5014 „ „ „	42·80 „	„		ϱ = 12·451 „ „
			Mittel	ϱ = 12·469 „ „

Drehung = — 123′.

25*. *HCl* in Äthylalkohol und Amyläther.

Eine Lösung von *HCl* in Äthylalkohol ergab:

11·4924 g Lösung brauchen	53·20 ccm	*NaOH*		ϱ = 16·836 %
11·7520 „ „ „	54·25 „	„		ϱ = 16·789 „
			Mittel	ϱ = 16·813 „

Es wurden gemischt 159·38 g dieser Lösung und 46·65 g Amyläther und 175·74 g Athylalkohol. (Dieser war noch notwendig, um den

Amyläther ganz aufzulösen.) Es berechnen sich also 7·0192 % HCl; 80·762 % Äthylalkohol; 12·219 % Amyläther.

15·4588 g Lösung brauchen	29·85 ccm $NaOH$		ϱ =	7·0227 % HCl
11·5740 „ „ „	22·35 „ „		ϱ =	7·0233 „ „
		Mittel	ϱ =	7·0230 „ „
12·2058 „ „ „	23·45 „ „		ϱ =	6·9873 „ „
12·5890 „ „ „	24·25 „ „		ϱ =	7·0057 „ „
		Mittel	ϱ =	6·9965 „ „

Drehung = + 4′.

Bei der Berechnung der spezifischen Drehung des Chlorwasserstoffs aus den vier letzten Lösungen wurden für die spezifischen Drehungen der Lösungsmittel die Werte genommen, die sich für die reinen Substanzen ergeben. Es wurde also hierbei angenommen, dass die spezifischen Drehungen der Lösungsmittel stets ungeändert blieben, was, wie sich zeigen wird, nicht immer der Fall ist. In der folgenden Tabelle sind nun die Resultate der Messungen der elektromagnetischen Drehung enthalten (S. 38—41).

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die spezifische Drehung des Chlorwasserstoffs mit zunehmender Konzentration stark abnimmt. Dies findet aber nicht nur beim Wasser statt, wie Herr Perkin glaubt, der diese Erscheinung bisher immer als Folge der besonderen Eigenschaft des Wassers auffasst, sondern auch bei den drei anderen Lösungsmitteln und Gemischen derselben. Alle Schlüsse, die Herr Perkin aus seinen Versuchen in seiner zweiten Arbeit zieht, sind daher illusorisch.

Wir wollen zunächst die Lösungen einzeln durchgehen, um einige Bemerkungen daran knüpfen zu können.

2. Amyläther $C_{10}H_{22}O$. Es ist $s = 1{\cdot}2643$, während ich in meiner ersten Arbeit $s = 1{\cdot}2737$ fand.

3 und 4*. Amylalkohol $C_5H_{12}O$. In verschiedenen Polarisationsröhren gemessen, ergiebt sich $s = 1{\cdot}2067$ und $= 1{\cdot}2045$. Allen Berechnungen ist der erste Wert zu Grunde gelegt. Früher hatte ich $s =$ 1·2038 und $= 1{\cdot}2065$ gefunden.

5 und 6*. Äthylalkohol C_2H_6O. Bei allen Rechnungen ist natürlich der Wert $s = 1{\cdot}0733$ in Rechnung gezogen worden. Früher fand ich $s = 1{\cdot}0701$ und $= 1{\cdot}0759$.

7. Äthylalkohol in Wasser. Die spezifische Drehung des Äthylalkohols ergiebt sich etwas zu gross. Um $s = 1{\cdot}0733$ zu erhalten, hätte man $w = 97{\cdot}884$ finden müssen. Die Drehungen w sind bis auf ein halbes Prozent genau. Mit grosser Annäherung addieren sich also die Drehungen von Äthylalkohol und Wasser.

Substanz	t	d	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	s	S
1. Wasser H_2O	17·0°					15	870·2	0·86470	86·944	100·55		
	17·1					11	634·7	0·86004	86·534	100·62		
	17·3					15	862·2	0·85676	85·984	100·36		
	17·4	bei 17·2°				14	799·7	0·85142	85·992	101·00		
	17·2	0·99877								100·63	1·0000	1·0000
2 Amyläther $C_{10}H_{22}O$	18·1°					9	511·4	0·84696	83·714	98·842		
	18·1					10	556·8	0·82992	82·075	98·894		
	18·2					10	550·4	0·82038	81·624	99·495		
	17·8	bei 18·3°				12	641·6	0·79693	78·768	98·840		
	18·1	0·77730								99·018	1·2643	11·099
3. Amylalkohol $C_5H_{12}O$	18·2°					9	474·2	0·78534	77·152	98·240		
	18·5					10	541·4	0·80698	80·290	99·495		
	19·1					11	587·0	0·79540	78·430	98·603		
	19·2	bei 19·0°				10	528·8	0·78818	77·477	98·298		
	18·8	0·81145								98·659	1·2067	5·8999
4*. Amylalkohol $C_5H_{12}O$	18·5					7	402·4	0·85684	85·594	99·894		
	18·8					8	452·0	0·84215	84·190	99·970		
	19·3					10	563·6	0·84006	83·652	99·580		
	19·7	bei 19·3°				10	561·1	0·83634	83·140	99·410		
	19·1	0·81108								99·714	1·2045	5·8889
5. Äthylalkohol C_2H_6O	16·5°					10	533·3	0·79490	68·617	86·322		
	16·4					10	523·7	0·78058	66·796	85·572		
	16·5					10	517·2	0·77090	66·135	85·788		
	17·1	bei 16·4°				11	593·9	0·80475	69·005	85·748		
	16·6	0·79396								85·858	1·0733	2·7429
6*. Äthylalkohol C_2H_6O	17·8					8	468·1	0·87214	75·453	86·514		
	17·7					8	479·8	0·89394	77·142	86·294		
	19·8					10	562·7	0·83872	72·067	85·924		
	19·7					10	579·5	0·86376	75·202	87·064		

	19·8°					9	509·4	0·84364	73·493	87·114		
	19·8					12	682·4	0·84762	73·838	87·112		
	19·8	bei 19·4°				12	685·3	0·85122	73·857	86·766		
	19·2	0·79126								86·684	—	—
7. Äthylalkohol in Wasser	17·2°					9	538·8	0·89234	87·766	98·356		
	17·2					9	540·8	0·89566	87·994	98·245		
	17·1					9	540·1	0·89448	87·726	98·075		
	17·4	bei 17·4°				8	473·1	0·88146	86·620	98·270		
	17·2	0·94726	34·928%	0·33085	0·61641					98·237	1·0840	2·7702
8*. Amyläther in Amylalkohol	19·3°					10	564·0	0·84066	83·388	99·193		
	19·8					11	607·8	0·82358	81·094	98·465		
	19·5					9	506·3	0·83852	83·400	99·463		
	20·0	bei 20·0°				10	556·3	0·82918	82·186	99·118		
	19·7	0·80397	20·210%	0·16248	0·64149					99·060	1·2088	10·612
9*. Amyläther. in Äthylalkohol	20·4°					11	605·9	0·82102	72·727	88·580		
	20·8					10	542·1	0·80802	72·282	89·456		
	20·8					11	609·1	0·82536	74·042	89·710		
	21·2	bei 20·9°				10	545·7	0·81338	72·498	89·134		
	20·8	0·78708	18·051%	0·14208	0·64500					89·220	1·2797	11·234
10. *HCl* in Wasser	19·8°					16	920·1	0·85716	104·67	122·11		
	20·3					15	838·1	0·83282	102·80	123·43		
	20·6					14	798·7	0·85034	104·12	122·45		
	21·0	bei 20·4°				13	741·1	0·84972	104·42	122·88		
	20·4	1·0541	11·453%	0·12073	0·93337					122·72	2·3577	4·7743
11. *HCl* in Wasser	18·2					9	530·7	0·87892	128·85	146·61		
	18·4					9	535·8	0·88736	130·34	146·89		
	18·4	bei 18·4°				9	538·3	0·89150	130·45	146·32		
	18·3	1·1242	25·055%	0·28168	0·84252					146·61	2·1748	4·4040

Substanz	t	d	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	s	S
12. *HCl* in Amyläther	17·1°					10	588·5	0·87718	87·880	100·18		
	17·2					9	526·6	0·87212	86·896	99·638		
	17·2					10	582·4	0·86808	86·630	99·795		
	17·2	bei 17·3°				9	518·5	0·85872	85·866	99·993		
	17·2	0·78083	0·76337 %	0·0059607	0·77487					99.902	1·9930	4·0360
13. *HCl* in Amyläther	17·0					9	527·8	0·87412	88·284	101·00		
	17·0					9	532·0	0·88106	88·312	100·23		
	17·2					9	526·9	0·87263	87·930	100·77		
	16·9	bei 17·0°				9	517·9	0·85772	86·112	100·40		
	17·0	0·78774	2·3443 %	0·018467	0·76927					100·60	1·4014	2·8379
14. *HCl* in Amyläther	16·6					8	469.9	0·87550	88·910	101·55		
	16·9					9	522·1	0·86466	87·590	101·30		
	17·0	bei 16·9°				9	518·7	0·85906	87·740	102·14		
	16·8	0·78995	3·4511 %	0·027261	0·76269					101·66	1·6404	3·3218
15*. *HCl* in Amyläther	19·1					9	446·3	0·83154	85·030	102·26		
	19·4					8	508·7	0·84248	86·936	103·19		
	19·2					11	634·4	0·85962	87·658	101·97		
	19·7	bei 19·5°				10	573·5	0·85482	87·226	102·04		
	19·4	0·80620	8·9632 %	0·072260	0·73394					102·37	1·0376	2·1013
16. *HCl* in Amylalkohol	17·8°					8	465·4	0·86712	88·100	101·60		
	17·2					9	515·0	0·85292	86·840	101·81		
	17·3					10	576·3	0·85900	88·000	102·45		
	17·1	bei 17·5°				10	567·2	0·84544	85·660	101·32		
	17·4	0·82158	1·5777 %	0·012962	0·80862					101·80	2·6731	5·4131
17*. *HCl* in Amylalkohol	18·8					8	469·1	0·87402	95·056	108·76		
	19·1					10	563·5	0·83990	91·688	109·17		
	19·2	bei 19·2°				9	527·1	0·87296	95·315	109·19		
	19.0	0·84748	6·8864 %	0·058360	0·78912					109·04	1·9889	4·0275
18*. *HCl* in Amylalkohol	18·7					7	404·1	0·86046	96·348	111·97		
	19·3					7	411·5	0·87622	67·510	111·29		
	19·6					8	466·2	0·86860	96·750	111·38		
	19·9	bei 19·7°				8	453·4	0·84476	93·848	111·09		
	19·4	0·85916	9·4853 %	0·081493	0·77767					111·43	1·8808	3·8086

19. *HCl* in Äthylalkohol	17·3°					9	507·0	0·83968	80·724	96·138		
	17·1					10	566·3	0·84410	81·972	97·112		
	17·1					9	503·3	0·83354	80·620	96·718		
	17·2	bei 17·2°				9	505·6	0·83736	80·746	96·430		
	17·2	0·83468	6·5858%	0·054970	0·77971					96·600	2·2175	4·4906
20*. *HCl* in Äthylalkohol	19·3					10	571·3	0·85153	86·664	101·77		
	19·7					10	563·9	0·84050	85·302	101·49		
	19·6					11	617·2	0·83634	85·508	102·24		
	19·4	bei 19·6°				11	628·2	0·85124	86·338	101·43		
	19·5	0·85102	9·7753%	0·083190	0·76783					101·73	2·0743	4·2005
21*. *HCl* in Äthylalkohol	17·3					9	524·4	0·86848	95·356	109·80		
	17·9					8	447·0	0·83284	91·670	110·07		
	18·0					9	511·3	0·84680	92·536	109·28		
	18·3	bei 18·2°				8	456·1	0·84978	92·903	109·33		
	17·9	0·87876	14·644 %	0·12869	0·75007					109·62	2·0901	4·2324
22. *HCl* in Wasser und Äthylalkohol	18·9°		12·806 %	0·12286		10	599·0	0·89284	105·49	118·15		
	19·1		38·252		0·36701	10	578·3	0·86196	100·71	116·84		
	19·6		48·942		0·46956	10	577·1	0·86018	101·39	117·87		
	19·9	bei 19·5°				10	579·8	0·86422	100·93	116·79		
	19·4	0·95943								117·41	2·3954	4·8509
23. *HCl* in Wasser und Äthylalkohol	17·7		18·395 %	0·18911		9	524·8	0·86914	112·30	129·21		
	17·9		55·019		0·56566	10	578·5	0·86226	112·23	130·15		
	18·4	bei 18·1°	26·586		0·27333	9	510·1	0·84482	109·68	129·83		
	18·0	1·0281								129·73	2·2663	4·5892
24*. *HCl* in Amylalkohol und Amyläther	18·5°		12·629 %	0·10848		7	404·2	0·86068	96·010	111·55		
	18·9		63·236		0·54320	8	460·7	0·85836	96·120	111·98		
	19·2	bei 19·1°	24·135		0·20732	9	513·0	0·84962	94·608	111·35		
	18·9	0·85900								111·63	1·6234	3·2875
25*. *HCl* in Äthylalkohol und Amyläther	19·4°		7·0192%	0·058341		11	609·5	0·82588	82·194	99·523		
	19·7		80·762		0·67126	10	561·1	0·83634	83·292	99·590		
	20.1		12·219		0·10156	10	552·2	0·82308	82·326	100·02		
	20·0	bei 19·9°				9	503·8	0·83438	83·236	99·758		
	19·8	0·83116								99·723	2·1966	4·4481

8*. Amyläther in Amylalkohol. Die spezifische Drehung des Amyläthers ergiebt sich zu klein. Um $s = 1{\cdot}2643$ zu erhalten, hätte man $w = 99{\cdot}978$ finden müssen. Das ist jedoch eine Abweichung über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus.

9*. Amyläther in Äthylalkohol. Die spezifische Drehung des Amyläthers ergiebt sich ziemlich genau, denn um $s = 1{\cdot}2643$ zu erhalten, hätte man $w = 88{\cdot}998$ finden müssen.

12—15*. HCl in Amyläther. Die Lösungen 13. und 14., die nur einen geringen Konzentrationsunterschied besitzen, geben angenähert den gleichen Wert s. Von einer Ausnahme des Gesetzes, dass die spezifische Drehung mit zunehmender Konzentration abnimmt, kann natürlich nicht die Rede sein, da die Abweichungen bei diesen verdünnten Lösungen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Diese sind aber durchaus nicht von der Grösse, dass man etwa den Wert des Herrn Perkin $S = 2{\cdot}261$ hätte finden können.

19—21*. HCl in Äthylalkohol. Ganz das nämliche gilt auch für diese Versuchsreihe.

24*. HCl in Amylalkohol und Amyläther. Es ergiebt sich ein ziemlich kleiner Wert für s. Doch hat dies seinen Grund darin, dass sowohl, wie Lösung 8*. zeigt, die Drehungen von Amylalkohol und Amyläther kleiner werden, wenn sie sich zusammen in einer Lösung befinden, als auch dass die Lösung 24*. verhältnismässig viel Chlorwasserstoff und Amyläther enthält.

25*. HCl in Äthylalkohol und Amyläther. Hier ergiebt sich für s ein Wert, der von der Grössenordnung ist, wie er sich aus Lösungen in Wasser ergiebt. Diese Lösung enthält auch beträchtlich weniger Chlorwasserstoff und Amyläther als Lösung 24*.

In der folgenden Tabelle sind die Drehungen des Chlorwasserstoffs, wie sie sich aus Lösungen in Wasser, Amyläther, Amylalkohol und Äthylalkohol ergeben, in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Angesichts dieser Tabelle kann man wohl behaupten, dass die elektrolytische Dissociation auf die Grösse der elektromagnetischen Drehung keinen Einfluss hat, denn sicherlich entsprechen die Zahlen nicht den Mengen dissociierten Chlorwasserstoffs. Ich wenigstens wüsste nicht, in welcher Weise man hier von einem Einfluss der Dissociation sprechen könnte. Auch stimme ich Herrn Ostwald nicht bei, dass die Zahlen die Reihe der dissociierenden Wirkung der Lösungsmittel wiedergeben, vielmehr glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Zahlen eher die Lösungsmittel in einer solchen Reihe anordnen, wie sie sich auch aus der Löslichkeit für Chlorwasserstoff ergeben würde.

Substanz	ϱ	S	Beobachter
HCl in Wasser	11·45%	4·774	Schönrock
	15·63	4·419	Perkin
	25·06	4·404	Schönrock
	25·60	4·405	Perkin
	30·86	4·303	„
	36·50	4·215	„
	41·70	4·045	„
HCl in Amyläther	0·76	4·036	Schönrock
	2·34	2·838	„
	3·45	3·322	„
	8·96	2·101	„
	10·68	2·211	Perkin
	12·82	2·265	„
	14·41	2·261	„
HCl in Amylalkohol	1·58	5·413	Schönrock
	6·89	4·028	„
	9·49	3·809	„
	25·45	3·285	Perkin
	28·03	3·288	„
HCl in Äthylalkohol	6·59	4·491	Schönrock
	9·78	4·201	„
	14·64	4·232	„
	40·04	3·365	Perkin

Es wird sich wohl allgemein das Gesetz aufstellen lassen, dass die spezifische Drehung einer Substanz mit zunehmender Konzentration abnimmt oder auch zuweilen zunimmt, wie bei der Schwefelsäure und Salpetersäure und ihren Salzen[1]). Für die Richtigkeit dieses Satzes hat Herr Perkin in seinen Arbeiten bereits zahlreiche Beispiele geliefert. Die meisten Salze zeigen zwar nur eine sehr geringe Änderung ihrer spezifischen Drehung mit der Konzentration, wie sich sowohl aus meiner ersten Arbeit als auch aus den Arbeiten der Herren Jahn[2]) und Humburg[3]) ergiebt.

Zum Schluss möchte ich nochmals mit einigen Worten auf meine erste Arbeit zurückkommen. Ich war in derselben zu dem Schluss gekommen, dass das spezifische Drehungsvermögen der untersuchten Salze unabhängig von der Konzentration der Lösung sei. Die auftretenden Abweichungen konnten nämlich den Beobachtungsfehlern zugeschrieben

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **63**, 57. 1893.
[2]) Wied. Ann. **43**, 280. 1891.
[3]) Diese Zeitschr. **12**, 401. 1893.

werden, da ich zumeist die Sicherheit der Drehungen w nicht weiter als auf ein bis zwei Winkelminuten verbürgen zu können glaubte. Schreibt man nun aber meinen Zahlen für die spezifischen Drehungen eine grössere Genauigkeit zu, als ich es damals selbst zu thun wagte, so kann man sich leicht überzeugen, dass das obige Gesetz von der Abnahme der Drehung mit zunehmender Konzentration für alle Lösungen zutrifft, die einen grösseren Konzentrationsunterschied zeigen.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität, September 1894.

Beiträge
zur Thermodynamik der galvanischen Polarisation.

Von

Hans Jahn und **Otto Schönrock**.

(Mit 1 Textfigur.)

Die in der nachstehenden Abhandlung auseinandergesetzten Rechnungen und Versuche sind im wesentlichen angeregt durch die interessanten Untersuchungen von Le Blanc über die galvanische Polarisation. In der durch die Entwickelung der theoretischen Chemie während der letzten Dezennien begründeten Überzeugung, dass rein thermodynamische Betrachtungen zunächst stets weiter führen als alle noch so sinnreich ausgedachten mechanischen Vorstellungen, haben wir unseren Rechnungen nichts zu Grunde gelegt als die beiden Hauptsätze der Thermodynamik und die aus denselben sich ergebende Folgerung, dass die Elektrolyte in ihren Lösungen einer mehr oder weniger weitgehenden Spaltung in ihre Ionen verfallen sein müssen. Alle Vorstellungen über Doppelschichten, Haftintensitäten u. dgl. m. haben wir geflissentlich bei Seite gelassen.

Wir denken uns die Lösung eines Elektrolyten zwischen zwei Platinelektroden. Leitet man durch Schliessung des Stromes die Elektrolyse ein, so wird eine durch die Stromintensität normierte Menge der Ionen aus der tropfbar flüssigen Lösung in die Elektroden übergeführt, so dass eine feste Lösung der Ionen in den Elektroden entsteht. Die bei konstant gehaltener Temperatur durch diesen Vorgang bedingte Änderung der freien Energie beträgt

$$\delta U - T \delta S,$$

wenn U die Gesamtenergie, S die Entropie des Systemes und T die absolute Temperatur bezeichnet.

Betrachten wir nun zunächst die Vorgänge an der Kathode und zwar für den Fall, dass das Kation ein das Wasser nicht zersetzendes Metall ist.

Die tropfbar flüssige Lösung enthalte ν Molekeln des Lösungsmittels, ν_0 Molekeln des unzersetzten Salzes, ν_1 Kationen und eine gleiche Anzahl Anionen. Die feste Lösung hingegen bestehe aus n

Molekeln des Elektrodenmetalles, n_1 Kationen und einer gleichen Anzahl Anionen.

Die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile der tropfbar flüssigen Lösung sind dann gegeben durch die Quotienten:

$$c = \frac{\nu}{\nu + \nu_0 + 2\nu_1}; \quad c_0 = \frac{\nu_0}{\nu + \nu_0 + 2\nu_1}; \quad c_1 = c_2 = \frac{\nu_1}{\nu + \nu_0 + 2\nu_1};$$

und die der Bestandteile der festen Lösung betragen:

$$C = \frac{n}{n + 2n_1}; \quad C_1 = C_2 = \frac{n_1}{n + 2n_1}.$$

Wir setzen voraus, beide Lösungen, sowohl die tropfbar flüssige als die feste, seien so verdünnt, dass man auf sie die bekannten Formeln von Planck unbedenklich anwenden kann. Die Entropie der tropfbar flüssigen Lösung ist dann gegeben durch die Summe:

$$\Sigma = \nu(\sigma - \log c) + \nu_0(\sigma_0 - \log c_0) + \nu_1(\sigma_1 - \log c_1) + \nu_1(\sigma_2 - \log c_1),$$

während die der festen Lösung beträgt:

$$S = n(s - \log C) + n_1(s_1 - \log C_1) + n_1(s_2 - \log C_1).$$

In diesen Ausdrücken bezeichnen σ beziehlich s die Entropien einer Molekel oder eines Ion in der tropfbar flüssigen beziehlich in der festen Lösung. Dieselben sind von der Konzentration vollkommen unabhängig und hängen nur von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Individuum, der Temperatur und dem Druck ab. Bemerkt muss werden, dass sich diese Ausdrücke auf $H_2 = 242 \times 10^{-10}$ als Einheit des Molekulargewichtes beziehen; behält man die gewöhnliche Einheit der Molekulargewichte bei, so sind die Logarithmen der Konzentrationen mit der Gaskonstante R zu multiplizieren.

Tritt die Menge δn des Kation aus der tropfbar flüssigen Lösung in die Elektrode über, so ändert sich die Entropie der ersteren um die Grösse:

$$-(\sigma_1 - \log c_1)\,\delta n,$$

die der Elektrode hingegen um die Grösse:

$$+(s_1 - \log C_1)\,\delta n,$$

so dass wir für die Änderung der freien Energie an der Kathode erhalten: $\delta U_1 - T(s_1 - \sigma_1 - \log C_1 + \log c_1)\,\delta n.$

Die Metallionen werden sich nach dem Eintritt in die Elektrode partiell umladen und als elektrisch neutrale Metallmolekeln daselbst verbleiben. Die durch diesen Vorgang bedingte Änderung der freien Energie beträgt:

$$\delta U - T\{s_m - \log C_m - s_1 + \log C_1\}\,\delta n,$$

so dass wir für die gesamte Änderung der freien Energie an der Kathode erhalten:

$$\Pi = \Sigma \delta U - T(s_m - \log C_m - \sigma_1 + \log c_1)\,\delta n.$$

Bezeichnet δn die durch die Elektrizitätsmenge 1 aus der tropfbar flüssigen Lösung in die Elektrode übergeführte Ionenmenge, so giebt Π die kathodische Polarisation. Dieselbe wird, wie aus der Formel unmittelbar hervorgeht, um so grösser sein, je kleiner die Konzentration der Ionen in der tropfbar flüssigen Lösung und je grösser die Konzentration der Metallmolekeln in der Elektrode ist.

Was die chemische Natur des zunächst abgeschiedenen Kation anbelangt, so ist folgendes zu bemerken. Durch die Versuche von Warburg kann es als unzweifelhaft nachgewiesen betrachtet werden, dass die Elektroden Platinionen in die Lösung entsenden. Das muss auch aus thermodynamischen Gründen der Fall sein, so lange die Auflösung des Platin eine grössere Änderung der Entropie bedingt als seine Ausfällung. Das Vorhandensein der Platinionen in der die Elektroden bespülenden Lösung bedingt, dass auch bei den schwächsten Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden ein Leitungsstrom in der Zersetzungszelle zu stande kommt. Nur wird die Dauer dieses Stromes eine begrenzte sein, denn da durch den Strom die Konzentration der Platinionen an der Kathode verringert, an der Anode hingegen vergrössert wird, so bildet sich ein Konzentrationsgefälle und damit eine der polarisierenden Potentialdifferenz entgegengesetzte Potentialdifferenz aus. Sind die beiden Potentialdifferenzen infolge der stetigen Zunahme des Konzentrationsunterschiedes der Platinionen an den beiden Elektroden gleich gross geworden, so ist die Stromintensität gleich null, dann besteht also Gleichgewicht. Steigert man die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, so wird der Strom von neuem zu fliessen beginnen, zugleich aber auch der Konzentrationsunterschied der Platinionen an den beiden Elektroden grösser werden, bis sich ein neues Gleichgewicht hergestellt hat, wenn die dem nunmehrigen Konzentrationsgefälle entsprechende Potentialdifferenz der polarisierenden Potentialdifferenz gleich ist.

Durch das Vorhandensein der Platinionen in der tropfbar flüssigen Lösung erledigt sich auch die scheinbare Schwierigkeit, dass für $C_m = 0$ die kathodische Polarisation unendlich gross sein müsste. Der Fall $C_m = 0$ kann eben nie eintreten.

Nach unserem Dafürhalten werden sich bei der Elektrolyse mit sehr schwachen Potentialdifferenzen fast ausschliesslich Platinionen an der Kathode abscheiden, denen sich erst bei steigenden Werten der polari-

sierenden Potentialdifferenz die Kationen des Elektrolyten beimengen werden. Der strengere Ausdruck für die kathodische Polarisation wäre demnach:

$$\Pi = \Sigma \delta U - T\{s_{Pt} - \log C_{Pt} - \sigma_{Pt} + \log c_{Pt}\}\,\delta n_1 -$$
$$- T\{s_K - \log C_K - \sigma_K + \log c_K\}\,\delta n_2,$$

wenn sich die Ausdrücke mit dem Index K auf das elektrisch neutrale Metall in der Kathode beziehlich auf die Metallionen in der tropfbar flüssigen Lösung beziehen. $\delta n_1 + \delta n_2$ muss dann gleich der durch das Faradaysche Gesetz normierten Metallmenge sein, die der Elektrizitätsmenge 1 entspricht. Über den Grenzwert der Potentialdifferenz, der neben der Abscheidung der Platinionen auch die der Kationen des Elektrolyten bedingen wird, lässt sich nur so viel aussagen, dass dieselbe um so kleiner sein muss, je geringer die Konzentration der Kationen in der Elektrode ist. Die Abscheidung der Kationen an der Elektrode muss notwendigerweise eintreten, wenn dieselbe eine grössere Änderung der Entropie bedingt als der Übertritt derselben aus der Elektrode in die Lösung.

Die Steigerung der kathodischen Polarisation mit steigender Konzentration der Metallmolekeln in der Kathode kann aber nicht ins unbegrenzte fortgehen, sondern hört auf, sowie die Platinelektrode mit einer molekularen Schicht des Metalles überzogen ist. Dann ist $C_m =$ konst., die kathodische Polarisation hat dann also einen von der chemischen Natur des niedergeschlagenen Metalles und der Konzentration der Metallionen in der Lösung abhängigen Grenzwert erreicht, und zwar muss dieser Grenzwert identisch sein mit der durch die Nernstsche Theorie gegebenen Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der tropfbar flüssigen Lösung. Das haben ja denn auch die wichtigen Versuche von Le Blanc unwiderleglich bewiesen.

Für die anodische Polarisation erhalten wir durch ganz analoge Betrachtungen den Wert:

$$\delta U - T(s_2 - \log C_2 - \sigma_2 + \log c_1)\,\delta n.$$

Die Anionen laden sich gleichfalls in der Elektrode um, so dass sie als elektrisch neutrale Molekeln teils in der Elektrode verbleiben, teils in die tropfbar flüssige Lösung übertreten, Beziehen sich s_a und C_a auf die in der Elektrode enthaltenen elektrisch neutralen Zersetzungsprodukte, so beträgt der durch die Umladung bedingte Verlust an freier Energie:

$$\delta U' - T(s_a - \log C_a - s_2 + \log C_2)\,\delta n,$$

so dass wir für die anodische Polarisation den Ausdruck erhalten:

$$\Sigma \delta U - T(s_a - \log C_a)\,\delta n + T(\sigma_2 - \log c_1)\,\delta n.$$

Treten endlich $\delta n''$ Molekeln der Zersetzungsprodukte aus der Elektrode in die tropfbar flüssige Lösung über, während $\delta n'''$ Molekeln in der Anode verbleiben, so erleidet die freie Energie eine weitere Änderung im Betrage von:

$$\delta U'' - T(\sigma_a - \log c_a - s_a + \log C_a)\,\delta n'',$$

wenn σ_a und c_a die Entropie und die Konzentration der in der tropfbar flüssigen Lösung enthaltenen Zersetzungsprodukte bezeichnen, so dass sich für die anodische Polarisation der Wert ergiebt:

$$\Sigma\delta U - T(\sigma_a - \log c_a)\,\delta n'' - T(s_a - \log C_a)\,\delta n''' + T(\sigma_2 - \log c_2)\,\delta n.$$

Dieselbe wird also mit der Konzentration der Zersetzungsprodukte sowohl in der Elektrode als in der tropfbar flüssigen Lösung steigen. Letztere erreicht ihr Maximum, wenn die die Anode bespülende Lösung mit den Zersetzungsprodukten gesättigt ist, während die Konzentration der Zersetzungsprodukte in der Elektrode eine Funktion der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden zu sein scheint. Wie die kathodische Polarisation, so wird auch die anodische um so grösser sein, je geringer die Konzentration der Ionen in der tropfbar flüssigen Lösung ist.

Die Vorgänge an der Anode komplizieren sich nun beträchtlich, wenn die elektrisch neutralen Zersetzungsprodukte durch die Einwirkung des Lösungswassers eine Zersetzung erleiden. Für den Fall der Elektrolyse eines Nitrates z. B. setzt sich bekanntlich die ursprünglich abgeschiedene Teilmolekel NO_3 mit dem Wasser zu Salpetersäure und Sauerstoff um nach der Gleichung:

$$NO_3 + {}^1\!/_2\, H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{N}O_3 + {}^1\!/_4\, O_2,$$

d. h. es werden die Ionen der Salpetersäure in die Lösung geschafft, während sich die Anode mit elektrisch neutralem Sauerstoff beladet.

Wir wollen bei allen späteren Auseinandersetzungen der Übersichtlichkeit wegen die Entropie und die Konzentration der chemischen Individuen in den Elektroden durch s und C mit dem beigesetzten chemischen Symbol bezeichnen, während für die Bestandteile der tropfbar flüssigen Lösung die Entropie und die Konzentration in gleicher Weise durch die Buchstaben σ und c bezeichnet werden möge. Wir erhalten dann also für die der obigen Umsetzung entsprechende Änderung der freien Energie:

$$\delta U' - T(\sigma_H - \log c_H + \sigma_{NO_3} - \log c_{NO_3})\,\delta n + T(s_{NO_3} - \log C_{NO_3})\,\delta n +$$
$$+ T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\frac{\delta n}{2} - T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\frac{\delta n}{4}$$

für den Fall, dass der gesamte Sauerstoff in der Elektrode gelöst bleibt.

Die anodische Polarisation wird demnach:

$$\Sigma \delta U - T(\sigma_H - \log c_H)\delta n + T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\frac{\delta n}{2} - T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\frac{\delta n}{4}.$$

Verbleiben von den $\frac{\delta n}{4}$ Molekeln Sauerstoff nur $\delta n''$ in der Anode, während $\delta n'''$ in die tropfbar flüssige Lösung übertreten, so erhalten wir für die anodische Polarisation den Wert:

$$\Sigma \delta U - T(\sigma_H - \log c_H)\delta n + T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\frac{\delta n}{2} -$$
$$- T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\delta n'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2})\delta n'''$$

und die Gesamtpolarisation wird betragen:

$$\Pi = \Sigma \delta U - T(s_m - \log C_m - \sigma_1 + \log c_1)\delta n - T(\sigma_H - \log c_H)\delta n +$$
$$+ T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\frac{\delta n}{2} - T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\delta n'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2})\delta n'''.$$

Es geht aus dieser Formel hervor, dass, so lange es sich um Schwermetallsalze starker Sauerstoffsäuren handelt, für welche die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode angenähert gleich gross ist, die anodische Polarisation von der Zusammensetzung des Anion unabhängig sein muss. Hat die kathodische Polarisation ihren Grenzwert erreicht, so ist die weitere Zunahme der Gesamtpolarisation dem Anwachsen der anodischen Polarisation zuzuschreiben. Letzteres wird zunächst ziemlich schnell von statten gehen, so lange die Konzentration des Sauerstoffes sowohl in der Elektrode als in der tropfbar flüssigen Lösung zunimmt. Hat die Konzentration des Sauerstoffes in der flüssigen Lösung einmal ihr Maximum erreicht, d. h. ist die die Anode bespülende Flüssigkeit mit Sauerstoff gesättigt, so ändert sich nur noch die Konzentration des Sauerstoffes in der Elektrode, die, wie schon früher bemerkt wurde, nach unseren alsbald zu besprechenden Versuchen eine Funktion der polarisierenden Potentialdifferenz ist. Es bedingt dann die Gasentwicklung an der Anode ein langsameres Anwachsen der Polarisation und eine schnellere Steigerung der Stromintensität in der Zersetzungszelle.

Diesen Punkt hat Le Blanc offenbar bei seinen Versuchen bestimmt. Er meinte, in dem von ihm ermittelten „Minimum der Polarisation“ ein mittelbares Mass für die Haftintensität zwischen den Ionen und ihren elektrostatischen Ladungen gefunden zu haben, insofern er der Anschauung Raum gab, dass bei kleineren Potentialdifferenzen überhaupt keine Zersetzung des Elektrolyten eintreten könnte. Dass dem nicht so sein kann, beweisen nach unserem Dafürhalten seine eigenen

Versuche. Le Blanc fand z. B. bei 25° für eine normale Silbernitratlösung das „Minimum der Polarisation" bei 0·70 Volt. Allein schon bei Potentialdifferenzen, die kleiner als ein Tausendstel Volt waren, hatte die kathodische Polarisation den Wert — 1·05 Volt angenommen, der sich bei weiterer Steigerung der polarisierenden Potentialdifferenz nicht weiter änderte. Daraus folgt unwiderleglich, dass durch diese kleinen, weit unter dem „Zersetzungspunkt" liegenden Potentialdifferenzen bereits so viel Silber auf der Platinkathode abgeschieden war, dass die letztere elektromotorisch wie eine Silberelektrode wirkte. Dass die zu diesem Effekt nötige Silbermenge eine minimale ist, wissen wir aus den Versuchen von Oberbeck; es handelt sich hier aber nicht um die Frage, ob viel oder wenig Silber abgeschieden wird, sondern ob überhaupt eine Zersetzung des Salzes unter Silberabscheidung bei Potentialdifferenzen unterhalb 0·70 Volt eingetreten ist. Letzteres hat der besprochene Versuch von Le Blanc bewiesen, und damit wird die Deutung der von ihm gemessenen Potentialdifferenzen als „Zersetzungspunkte" hinfällig.

Sehen wir nun zu, wie weit die Versuche Le Blancs die Schlüsse der thermodynamischen Theorie bestätigen.

Zieht man von der Gesamtpolarisation die etwa mit Hilfe einer Tropfelektrode ermittelten Werte für die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und ihren Lösungen ab, so müssen sich, wie schon bemerkt wurde, für alle Metallsalze starker Sauerstoffsäuren dieselben Differenzen ergeben.

Setzen wir mit Ostwald für die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und ihren normalen Lösungen bei 25°:

$Zn \mid ZnSO_4$ = + 0·51 Volt

$Cd \mid CdSO_4$, $Cd \mid Cd(NO_3)_2$ = + 0·19

$Pb \mid Pb(NO_3)_2$ = — 0·10

$Ag \mid AgNO_3$ = — 1·01 Volt,

so erhalten wir für die besagten Differenzen nach Le Blanc:

$ZnSO_4$	: 2·35 — 0·51	= 1·84 Volt
$CdSO_4$	: 2·03 — 0·19	= 1·84
$Cd(NO_3)_2$	: 1·98 — 0·19	= 1·79
$Pb(NO_3)_2$	: 1·52 + 0·10	= 1·62
$AgNO_3$	: 0·70 + 1·01	= 1·71 Volt.

Die Abweichung bei dem Bleinitrat ist offenbar durch den Umstand zu erklären, dass sich an der Anode stets etwas Bleisuperoxyd bildet, wodurch die Konzentration des Sauerstoffes und damit die Polarisation herabgesetzt wird.

Ebenso ergiebt sich für die von dem einen von uns[1]) gefundenen Werte der maximalen Polarisation bei 25°:

$ZnSO_4$: 2·64 — 0·51 = 2·13 Volt
$CuSO_4$: 1·58 + 0·60 = 2·18 „
$CdSO_4$: 2·29 — 0·19 = 2·10 „
$Cu(NO_3)_2$: 1·58 + 0·60 = 2·18 „
$Pb(NO_3)_2$: 2·08 + 0·10 = 2·18 „
$AgNO_3$: 1·18 + 1·01 = 2·19 „

Für die Schwermetallsalze schwächerer Säuren, bei denen die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode einen geringeren Wert hat, muss auch die Polarisation etwas kleiner sein, und zwar um denselben Betrag, so lange es sich um die Salze derselben Säure handelt. Es liegen für derartige Salze keine Versuche von Le Blanc vor, die von Jahn für die Polarisation bei höheren Potentialdifferenzen gefundenen Werte bestätigen diese Folgerung:

$CuSO_4$ = 1·660 Volt
$Cu(C_2H_3O_2)_2$ = 1·511 „
Δ = 0·149 „

$ZnSO_4$ = 2·715 „
$Zn(C_2H_3O_2)_2$ = 2·624 „
Δ = 0·091 „

$Pb(NO_3)_2$ = 2·143 „
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ = 2·043 „
Δ = 0·100 „

Subtrahiert man die Polarisationen der Schwermetallsalze derselben Säure voneinander, so heben sich die anodischen Polarisationen heraus, und man erhält die Differenz der kathodischen Polarisationen, d. h. die elektromotorische Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen formierten Elemente. Für die von dem einen von uns ermittelten Polarisationswerte hat derselbe schon früher auf diese Beziehung hingewiesen. Es ergab sich:

Bezeichnung der Elemente		Elektromotorische Kraft bei 0°	
		aus der Polarisation berechnet	gefunden
Cu, $CuSO_4$	$ZnSO_4$, Zn	1·058 Volt	1·096 Volt
Cu, $CuSO_4$	$CdSO_4$, Cd	0·705	0·678
Ag_2, $Ag_2(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2$, Cu	0·416	0·436
Ag_2, $Ag_2(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$, Pb	0·923	0·914
Cu, $Cu(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$, Pb	0·507	0·492
Cu, $Cu(C_2H_3O_2)_2$	$Zn(C_2H_3O_2)_2$, Zn	1·113	1·104
Cu, $Cu(C_2H_3O_2)_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, Pb	0·532	0·496
Pb, $Pb(C_2H_3O_2)_2$	$Zn(C_2H_3O_2)_2$, Zn	0·579	0·603

[1]) Jahn, Wied. Ann. **28**, 498. 1886.

Auch die Werte von Le Blanc entsprechen dieser Folgerung vollkommen:

	Elektromotorische Kraft bei 25° aus der Polarisation berechnet	gefunden
$Cu, CuSO_4 \mid ZnSO_4, Zn$	1·07 Volt	1·09 Volt
$Cu, CuSO_4 \mid CdSO_4, Cd$	0·75 „	0·68 „

Die bei der Elektrolyse einer verdünnten Sauerstoffsäure auftretende Polarisation lässt sich auf Grund folgender Überlegungen berechnen.

An der Kathode werden Wasserstoffionen aus der tropfbarflüssigen Lösung in die Elektrode übergeführt, wodurch sich die freie Energie um den Betrag:

$$\delta U - T(s_H - \log C_H - \sigma_H + \log c_H)\, \delta n$$

ändert. Die Wasserstoffionen gehen durch partielle Umladung in neutrale Wasserstoffmolekeln über, und zwar liefert jedes Wasserstoffion eine halbe Molekel elektrisch neutralen Wasserstoff, so dass die durch die Umladung bedingte Änderung der freien Energie beträgt:

$$\delta U_1 + T(s_H - \log C_H)\, \delta n - T(s_{H_2} - \log C_{H_2}) \frac{\delta n}{2}.$$

Die kathodische Polarisation beträgt mithin für den Fall, dass der gesamte Wasserstoff in der Elektrode verbleibt:

$$\Pi_1 = \delta U_2 + T(\sigma_H - \log c_H)\, \delta n - T(s_{H_2} - \log C_{H_2}) \frac{\delta n}{2}.$$

Verbleiben von den $\frac{\delta n}{2}$ Wasserstoffmolekeln nur $\delta n_1''$ in der Kathode, während $\delta n_1'''$ in die tropfbarflüssige Lösung übertreten, so ändert sich die freie Energie um den weiteren Betrag:

$$\delta U_3 - T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2} - s_{H_2} + \log C_{H_2})\, \delta n_1''',$$

so dass wir schliesslich für die kathodische Polarisation erhalten:

$$\Pi_1 = \Sigma \delta U + T(\sigma_H - \log c_H)\, \delta n - T(s_{H_2} - \log C_{H_2})\, \delta n_1'' - \\ - T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2})\, \delta n_1'''.$$

Dieselbe wird also um so grösser sein, je kleiner die Konzentration der Wasserstoffionen in der tropfbarflüssigen Lösung, je grösser die Konzentration des elektrisch neutralen Wasserstoffes in der Kathode und in der tropfbarflüssigen Lösung ist. Auch hier wird ein langsameres Anwachsen der Polarisation, also eine schnellere Steigerung der Stromintensität beginnen, sowie die die Kathode bespülende tropfbarflüssige Lösung mit Wasserstoff gesättigt ist, sowie also die Gasentwicklung beginnt.

Für die anodische Polarisation haben wir einfach den schon früher berechneten Wert einzusetzen, so dass wir für die Gesamtpolarisation erhalten:

$$\Pi = \Sigma \delta U - T(s_{H_2} - \log C_{H_2})\,\delta n_1'' - T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2})\,\delta n_1''' -$$
$$- T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\,\delta n_2'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2})\,\delta n_2''' + T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2},$$

d. h. dieselbe ist gleich der Differenz der freien Energie des Wassers und seiner in Platin und in dem Elektrolyten gelösten Zersetzungsprodukte.

Da nach dem Henry-Daltonschen Gesetz die Grössen c_{H_2} und c_{O_2}, d. h. die Konzentrationen des Wasserstoffes und des Sauerstoffes in der die Elektroden bespülenden Lösung mit steigendem Druck steigen, so muss die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende Polarisation gleichfalls mit dem Druck steigen. Das haben bekanntlich W. v. Siemens und H. v. Helmholtz in der That nachgewiesen. Letzterer konnte ausserdem durch seine Versuche den Beweis erbringen, dass die beobachtete Steigerung der Polarisation mit der nach der thermodynamischen Theorie berechneten sehr angenähert übereinstimmt. Er fand für die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende Polarisation in verdünnter Schwefelsäure bei einem Druck von 10 mm Quecksilber 1·63 — 1·64 Volt, während bei einem Druck von 742 mm Quecksilber die Gasentwicklung erst bei 1·79 — 1·82 Volt Potentialdifferenz begann.

Da ferner die Konzentration der Ionen aus der Schlussformel herausfällt, so müssen sämtliche Sauerstoffsäuren, ob schwach oder stark, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck dieselbe Grenze der Potentialdifferenz für die beginnende Gasentwicklung zeigen. Dieses für Le Blanc ganz unerwartete Resultat lässt sich also auf Grund der thermodynamischen Theorie vorhersagen.

Le Blanc fand nämlich für die normalen Lösungen von:

Schwefelsäure	1·67 Volt
Salpetersäure	1·69
Phosphorsäure	1·70
Monochloressigsäure	1·72
Malonsäure	1·69
Weinsäure	1·62 Volt.

Auffallend ist der geringe Wert, den Le Blanc für die Polarisation in Trichloressigsäure gefunden hat. Offenbar liegt hier eine Komplikation infolge der Reduktion der Trichloressigsäure zu Essigsäure und Salzsäure an der Kathode vor, wodurch Chlorionen an die Anode geführt werden, die die Polarisation erniedrigen.

Aus dem oben erörterten Grunde müssen auch die der beginnenden Gasentwicklung entsprechenden Grenzwerte der Potentialdifferenz von der Konzentration der elektrolysierten Säuren unabhängig sein, falls

nicht an der Anode sekundäre von der Konzentration abhängige Reaktionen auftreten, wie bei der Oxalsäure und der Brenzweinsäure. Denn die Erniedrigung der Absorptionskoëffizienten des Wasserstoffes und des Sauerstoffes durch die aufgelöste Säure ist zu gering, um in Betracht zu kommen. Le Blanc fand denn auch für die Schwefelsäure und die Überchlorsäure, dass die Polarisation von der Konzentration unabhängig ist. Bei den oben genannten organischen Säuren wird durch die an der Anode auftretenden Oxydationen die Konzentration des Sauerstoffes und dadurch die Polarisation herabgesetzt. Da nun aber erfahrungsgemäss diese Oxydationen um so mehr zurücktreten, je verdünnter die elektrolysierte Lösung ist, so muss die Polarisation mit zunehmender Verdünnung der elektrolysierten Lösung steigen, und zwar muss sie sich dem für anorganische Sauerstoffsäuren gefundenen Werte um so mehr nähern, je verdünnter die Lösung ist. Beides hat Le Blanc beobachtet.

Für die Halogenwasserstoffsäuren muss die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie für die Sauerstoffsäuren. Die anodische Polarisation hingegen wird je nach der chemischen Natur des Anion verschieden ausfallen, da die Grössen s, σ, C und c mit der chemischen Zusammensetzung des Anion sich ändern.

Bei der Chlorwasserstoffsäure und in geringerem Masse bei der Bromwasserstoffsäure tritt an der Anode ein sekundärer Prozess ein, da sich das Chlor und das Wasser zu Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff umsetzen nach der Gleichung:

$$Cl + {}^1/_2\, H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + {}^1/_4\, O_2,$$

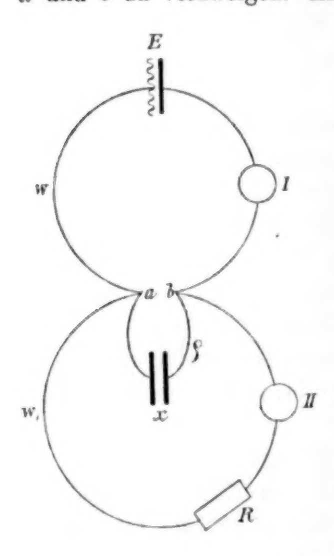
und zwar ist dieser Umsatz um so vollständiger, je verdünnter die elektrolysierte Säure ist. Wie eine einfache Rechnung lehrt, müsste sich infolge davon die Polarisation in der Chlorwasserstoffsäure dem für die Sauerstoffsäuren gefundenen Werte um so mehr nähern, je verdünnter die Säure ist. Das hat Le Blanc auch in der That gefunden:

$^2/_1$-normale Salzsäure	1·26 Volt
$^1/_1$ „ „	1·31
$^1/_2$ „ „	1·34
$^1/_{12}$ „ „	1·56
$^1/_{22}$ „ „	1·69 Volt.

Es ist nun, wie schon früher hervorgehoben wurde, eine alte Erfahrung, dass die Polarisation auch nach dem Beginn der Gasentwicklung mit steigender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden zunimmt, um endlich einen im wesentlichen konstanten Maximalwert zu erreichen. Wir haben, um über das Gesetz, nach welchem diese weitere Zunahme

der Polarisation erfolgt, etwas zu erfahren, die folgenden Versuche mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt.

Die Anordnung der Apparate ist aus dem beifolgenden Schema ersichtlich. Der Strom der Batterie E durchfloss zunächst die Leitung w, in welcher sich das Galvanometer I befand, um sich bei den Punkten a und b zu verzweigen. Einesteils floss er durch die Leitung ϱ zu der Zersetzungszelle x, andererseits durch den Stromkreis w_1, in dem sich das Galvanometer II und der sehr grosse Widerstand R (ca. 500000 S. E.) befand. Galvanometer I hatte einen geringen Widerstand, während der Widerstand des Galvanometers II sehr bedeutend war. Der durch den Kreis w_1 fliessende Stromanteil war so gering, dass das Öffnen oder Schliessen dieses Stromkreises für die Einstellung des Galvanometers I ganz ohne Belang war. Der Widerstand R bestand aus einem zweimal rechtwinklig gebogenen Thermometerrohr, an dessen Enden zwei weitere Glasröhren angeschmolzen waren. Das Rohr war mit einer verdünnten Zinksulfatlösung gefüllt, in welche zwei amalgamierte, in die weiteren Ansätze mittels Gummiringen eingepasste Zinkstäbchen tauchten. Es wurden zwei derartige Röhren nebeneinander geschaltet und in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Zinkkasten gesenkt, um ihre Temperatur konstant zu halten. In den Stromkreis w war ein Rheostat eingeschaltet, um die Stromintensität ohne Öffnen des Stromkreises ändern zu können.



Wie aus dem ersten Kirchhoffschen Stromverzweigungsgesetz folgt, ist in allen Teilen des Stromkreises $Ew\varrho x\varrho wE$ die Stromintensität dieselbe, da die den Stromkreis w_1 durchfliessende Elektrizitätsmenge gleich null gesetzt werden kann. Nach dem zweiten Kirchhoffschen Gesetz muss für den Stromkreis $Ew\varrho xwE$ die Beziehung bestehen:

$$E - p = Jw + J\varrho + Jx,$$

wenn J die durch das Galvanometer I gemessene Stromintensität, w, ϱ, x die betreffenden Leitungswiderstände, E die elektromotorische Kraft der Batterie und p die derselben entgegengesetzte Polarisation in der Zersetzungszelle bezeichnet. Nach demselben Gesetz muss

$$E = Jw + iR$$

sein, wenn i die von dem Galvanometer II angegebene Stromintensität bezeichnet. Durch Subtraktion der zweiten Gleichung von der ersten erhalten wir:

$$-p = J\varrho + Jx - iR$$

oder:

$$iR = J\varrho + Jx + p.$$

Nun ist aber iR nichts anderes als die Potentialdifferenz zwischen den Punkten a und b, und zwar wird dieselbe bei der Unveränderlichkeit des Widerstandes R der Stromintensität also auch der Tangente des Ablenkungswinkels des Galvanometers II proportional sein. Bezeichnen wir diese Potentialdifferenz mit Δ und vernachlässigen wir das Glied $J\varrho$, da die Zuleitung von den Verzweigungspunkten zu der Zersetzungszelle durch zwei Drähte von sehr geringem Widerstande bewerkstelligt wurde, so erhalten wir: $\Delta = Jx + p$.

Um den Wert von Δ in Volt zu erhalten, genügt es, den Ausschlag des Galvanometers II bei Einschaltung einer bekannten Potentialdifferenz zwischen a und b zu messen. Wir bedienten uns zu diesem Ende eines von der physikalisch-technischen Reichsanstalt untersuchten Normalelementes nach Latimer Clark. Um endlich den Reduktionsfaktor des Galvanometers I zu ermitteln, wurde nach Ausschaltung von ϱ und x zwischen a und b ein bekannter Widerstand eingeschaltet. Es ist dann, wenn Δ_1 die Potentialdifferenz zwischen a und b in Volt gemessen, φ den Ablenkungswinkel des Galvanometers I, und W den in Ohm ausgedrückten Widerstand zwischen a und b bezeichnet, der gesuchte Reduktionsfaktor des Galvanometers I:

$$\beta = \frac{\Delta_1}{W} \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi}.$$

Man hat demgemäss die bei den jeweiligen Versuchen gefundene Tangente des Ablenkungswinkels nur mit β zu multiplizieren, um die Stromintensität in Ampères ausgedrückt zu erhalten.

Die Galvanometerablesungen wurden mit Hilfe von Spiegel und Fernrohr bewerkstelligt, und zwar betrug die Entfernung zwischen den Spiegeln und den Skalen etwas über 2·5 Meter. Die Galvanometer wurden vor Beginn jeder Versuchsreihe geaicht. Die Potentialdifferenzen endlich zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle waren stets so bemessen, dass die letztere von einem dauernden, konstanten Strom durchflossen war.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man die Zersetzungszelle, nachdem sie die gewünschte Temperatur angenommen

hatte, durch den schwächsten Strom polarisierte, bis sich die Potentialdifferenz und die Stromintensität nicht mehr wesentlich änderten. Alsdann wurden die Galvanometer in Zeitabständen von je fünf Minuten dreimal abgelesen. Hierauf steigerte man, ohne den Stromkreis zu öffnen, die Stromintensität durch Verringerung des Widerstandes w, wartete fünf Minuten, bis sich wieder das Gleichgewicht hergestellt hatte, und las in gleichen Zeitabständen die beiden Galvanometer dreimal ab. Es wurden auf diese Weise sieben Beobachtungsreihen mit zunehmender Stromintensität ausgeführt.

Es dürfte hier vielleicht der Einwand erhoben werden, dass durch die Elektrolyse infolge der stetig zunehmenden Konzentration der Schwefelsäure der Widerstand der Zersetzungszelle verändert wird. Diesem Einwand lässt sich durch folgende Überlegung begegnen. Gesetzt man hätte während der zwei Stunden, die eine Beobachtungsreihe in Anspruch nahm, durch die Zersetzungszelle einen Strom von 0·5 Amp. geleitet, eine Stromintensität, die bei unseren Versuchen nie erreicht worden ist. Es wären dann nach dem Faradayschen Gesetz 336·5 mg Wasser zerlegt worden, d. h. die zu unseren Versuchen benutzte normale Schwefelsäure, von der sich ca. 50 g in der Zersetzungszelle befanden, wäre statt 1-normal 1·007-normal geworden, eine Abweichung, die auf den Widerstand ohne jeden Einfluss ist. Und das ist ein extremer Fall, denn abgesehen davon, dass wir stets mit geringeren Stromintensitäten arbeiteten, so durchflossen auch die stärkeren Ströme die Zersetzungszelle immer nur während einer Viertelstunde im Maximum. Wir konnten also den Widerstand der Zersetzungszelle ohne jedes Bedenken als konstant voraussetzen.

Nach Beendigung der Ablesungen wurden die Elektroden durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure thunlichst vollständig depolarisiert, sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Äther abgespült und durch Abblasen mittels eines Kautschukballons getrocknet. Es stellte sich heraus, dass die Versuche nur mit platinierten Elektroden durchführbar waren. An den blanken Elektroden haften die Gasblasen mit grosser Zähigkeit und reissen sich dann plötzlich, wenn sie eine gewisse Grösse erreicht haben, los, wodurch Änderungen des Widerstandes und plötzliche Stromschwankungen bedingt werden, die die Ablesungen illusorisch machen. Bei Anwendung platinierter Elektroden hingegen blieb die Stromintensität und die Potentialdifferenz innerhalb sehr enger Grenzen konstant.

Um für den Gang der Erscheinung ein möglichst genaues Bild zu geben, lassen wir die vollständigen Beobachtungsdaten für einen Ver-

such mit normaler Schwefelsäure und grossen platinierten Elektroden bei der Temperatur des schmelzenden Eises folgen.

In den nachfolgenden kleinen Tabellen bezeichnet t die Zeit in Minuten, die seit dem Beginn der Ablesungen verflossen ist, J die Stromintensität in Ampères, Δ die Potentialdifferenz zwischen den Verzweigungspunkten in Volt.

t	J	Δ	t	J	Δ
0	0·018675	1·9144	0	0·025734	1·9652
5	0·018569	1·9193	5	0·025550	1·9700
10	0·018425	1·9212	10	0·025432	1·9740
Mittel	0·018556	1·9183	Mittel	0·025572	1·9697
0	0·034571	2·0149	0	0·054020	2·0852
5	0·034426	2·0237	5	0·053599	2·0978
10	0·034361	2·0276	10	0·053387	2·0978
Mittel	0·034453	2·0221	Mittel	0·053669	2·0936
0	0·095870	2·1944	0	0·20694	2·4140
5	0·095333	2·2042	5	0·20453	2·4277
10	0·094677	2·2120	10	0·20287	2·4404
Mittel	0·095293	2·2035	Mittel	0·20478	2·4274
0	0·26993	2·5467			
5	0·26815	2·5487			
10	0·26785	2·5515			
Mittel	0·26864	2·5489			

Wäre die Polarisation für die sieben Stromintensitäten bereits konstant, so müsste der Widerstand der Zersetzungszelle gegeben sein durch die Quotienten:

$$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} = \frac{\Delta_3 - \Delta_2}{J_3 - J_2} = \frac{\Delta_4 - \Delta_3}{J_4 - J_3} = \text{etc.} = x. \qquad (1)$$

Dem ist nun aber durchaus nicht so, denn es ergeben sich für x die Werte:

$$7{\cdot}3261 = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} \qquad 2{\cdot}6403 = \frac{\Delta_5 - \Delta_4}{J_5 - J_4}$$

$$5{\cdot}9002 = \frac{\Delta_3 - \Delta_2}{J_3 - J_2} \qquad 2{\cdot}0449 = \frac{\Delta_6 - \Delta_5}{J_6 - J_5}$$

$$3{\cdot}7209 = \frac{\Delta_4 - \Delta_3}{J_4 - J_3} \qquad 1.9026 = \frac{\Delta_7 - \Delta_6}{J_7 - J_6}.$$

Die scheinbaren Widerstände nehmen also kontinuierlich ab, und zwar für die Versuche mit kleineren Potentialdifferenzen besonders schnell. Den Grund dafür kann man nur darin suchen, dass die der Formel (1) zu Grunde liegende Annahme von der Unveränderlichkeit der

Polarisation nicht zutrifft, dass vielmehr folgende Formeln bestehen:

$$\Delta_1 = J_1 x + p_1$$
$$\Delta_2 = J_2 x + p_2$$
$$\Delta_3 = J_3 x + p_3 \text{ etc.},$$

so dass wir für den Widerstand der Zersetzungszelle erhalten würden:

$$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} - \frac{p_2 - p_1}{J_2 - J_1} = \frac{\Delta_3 - \Delta_2}{J_3 - J_2} - \frac{p_3 - p_2}{J_3 - J_2} = \text{etc.} = x. \quad (2)$$

Für hohe Potentialdifferenzen, wo die Differenz $p_{n+1} - p_n$ sehr geringe Werte annimmt, wird also $\frac{\Delta_{n+1} - \Delta_n}{J_{n+1} - J_n}$ dem wirklichen Widerstande der Zersetzungszelle sehr angenähert gleich sein, während für geringe Potentialdifferenzen, wo die Differenz der Polarisationen relativ bedeutende Werte annehmen kann, die unter Vernachlässigung derselben berechneten Widerstände viel zu hoch ausfallen müssen.

Die oben auf Grund thermodynamischer Betrachtungen entwickelte Formel für die Polarisation in einer verdünnten Sauerstoffsäure lässt erkennen, dass nur die etwaige Änderung der Konzentration der in den Elektroden gelösten Zersetzungsprodukte des Wassers eine Änderung der Polarisation mit steigender Potentialdifferenz bedingen kann, da die Änderung der Gesamtenergie, sowie die molekularen Entropien von der Konzentration unabhängig sind, und auch die Konzentration der Zersetzungsprodukte in der Lösung sich nicht ändern kann, sowie die Lösung einmal gesättigt ist, sowie die Gasentwicklung also begonnen hat. v. Helmholtz hat schon einmal ganz beiläufig erwähnt, dass es nach seinen Beobachtungen bestimmter Potentialdifferenzen bedarf, um die Zersetzungsprodukte in die Elektroden hineinzupressen, und es ist in der That die Annahme, dass mit steigender Potentialdifferenz die Konzentration der Zersetzungsprodukte in den Elektroden steigt, nicht von der Hand zu weisen. War dem so und machte man die für schwache Potentialdifferenzen nicht ungerechtfertigte Annahme, dass die Konzentration der Zersetzungsprodukte in den Elektroden der Potentialdifferenz direkt proportional ist, so ergab sich die Differenz $p_{n+1} - p_n$ unmittelbar aus der früher abgeleiteten thermodynamischen Formel.

Fassen wir die gesamten, von der Potentialdifferenz unabhängigen Glieder in der Konstante φ zusammen, so würden wir für die der Potentialdifferenz $J_1 x$ entsprechende Polarisation erhalten:

$$p_1 = \varphi + \gamma \log J_1 x,$$

wo γ gleichfalls eine Konstante ist. Ebenso würde sich ergeben:

$$p_2 = \varphi + \gamma \log J_2 x,$$

also:
$$p_2 - p_1 = \gamma \log \frac{J_2}{J_1}.$$

Es ergeben sich demnach durch die Kombinierung dreier Beobachtungsreihen für die Berechnung des Widerstandes x, sowie des Proportionalitätsfaktors γ die beiden Gleichungen:

$$\frac{\varDelta_2 - \varDelta_1}{J_2 - J_1} = x + \frac{\gamma}{J_2 - J_1} \log \frac{J_2}{J_1}$$

$$\frac{\varDelta_3 - \varDelta_2}{J_3 - J_2} = x + \frac{\gamma}{J_3 - J_2} \log \frac{J_3}{J_2},$$

wonach
$$\gamma = \frac{\frac{\varDelta_2 - \varDelta_1}{J_2 - J_1} - \frac{\varDelta_3 - \varDelta_2}{J_3 - J_2}}{\frac{1}{J_2 - J_1} \log \frac{J_2}{J_1} - \frac{1}{J_3 - J_2} \log \frac{J_3}{J_2}}$$

wäre. Man kann in diesen Formeln unbedenklich die natürlichen Logarithmen durch briggische ersetzen, da dadurch nur der Wert des Proportionalitätsfaktors γ geändert wird.

Berechnet man aus den Beobachtungen 1., 4. und 7. der oben angeführten Versuchsreihe die Konstante γ, so ergiebt sich

$$\gamma = 0{\cdot}29088$$

und demgemäss $x = 1{\cdot}1715$ Ohm.

Bezeichnet man ferner das Maximum der Polarisation mit p_0 und die demselben entsprechende Potentialdifferenz mit $J_0 x$, so müsste:

$$p_0 = \varphi + \gamma \log J_0 x$$

sein, und demnach:

$$p_1 = p_0 + \gamma \log \frac{J_1}{J_0}.$$

Die Probe auf die Richtigkeit unserer Voraussetzung liesse sich also in der Weise erbringen, dass sich für die Differenz:

$$p_0 - \gamma \log J_0 = p_n - \gamma \log J_n = \varDelta_n - J_n x - \gamma \log J_n$$

unter Benutzung der oben angegebenen Werte von x und γ aus allen Beobachtungsreihen derselbe Wert ergeben müsste. Das ist auch in der That der Fall, denn man findet:

1.	$p_0 - \gamma \log J_0$	$= 1{\cdot}9183 + 0{\cdot}5037 - 0{\cdot}0217$	$= 2{\cdot}4003$ Volt
2.	„	$= 1{\cdot}9697 + 0{\cdot}4631 - 0{\cdot}0300$	$= 2{\cdot}4028$
3.	„	$= 2{\cdot}0221 + 0{\cdot}4255 - 0{\cdot}0404$	$= 2{\cdot}4072$
5.	„	$= 2{\cdot}2035 + 0{\cdot}2970 - 0{\cdot}1116$	$= 2{\cdot}3889$
6.	„	$= 2{\cdot}4274 + 0{\cdot}2003 - 0{\cdot}2399$	$= 2{\cdot}3878$
		Mittel	2·3974 Volt.

Ein zweiter mit einer anderen Zersetzungszelle für normale Schwefelsäure bei 0° ausgeführter Versuch führte zu demselben Resultat:

Nr.	J	Δ
1	0·019397	1·9434
2	0·026719	1·9872
3	0·035956	2·0372
4	0·049138	2·0808
5	0·079993	2·1610
6	0·13866	2·2764
7	0·22141	2·4157
8	0·35209	2·6189

Mit Hilfe der logarithmischen Formel berechnet sich aus den Beobachtungen 1., 4. und 7.:

$$\gamma = 0{\cdot}27366$$
$$x = 0{\cdot}9055 \text{ Ohm}$$

und für die Differenz $p_0 - \gamma \log J_0$ ergeben sich die folgenden Werte:

1. 1·9434 + 0·4686 — 0·0176 = 2·3944 Volt
2. 1·9872 + 0·4305 — 0·0242 = 2·3935
3. 2·0372 + 0·3952 — 0·0326 = 2·3998
5. 2·1610 + 0·3002 — 0·0724 = 2·3888
6. 2·2764 + 0·2348 — 0·1256 = 2·3856
8. 2·6189 + 0·1241 — 0·3188 = 2·4242

Mittel 2·3977 Volt.

Nach der früher entwickelten Formel muss die Polarisation von der Konzentration der elektrolysierten Säure vollkommen unabhängig sein. Ein bei 0° mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ausgeführter Versuch bestätigte diese Folgerung. Die direkten Beobachtungsdaten waren:

Nr.	J	Δ
1	0·016608	2·0111
2	0·022197	2·1084
3	0·028867	2·2091
4	0·041545	2·3669
5	0·063963	2·6286
6	0·10030	3·0258
7	0·14088	3·4648

Aus 1., 4. und 7. berechnet sich:

$$\gamma = 0{\cdot}30246$$
$$x = 9{\cdot}4383 \text{ Ohm,}$$

und für $p_0 - \gamma \log J_0$ ergeben sich die Werte:

1. 2·0111 + 0·5383 — 0·1568 = 2·3926 Volt
2. 2·1084 + 0·5002 — 0·2095 = 2·3991
3. 2·2091 + 0·4657 — 0·2725 = 2·4023
5. 2·6286 + 0·3612 — 0·6037 = 2·3861
6. 3·0258 + 0·3021 — 0·9467 = 2·3812

Mittel 2·3922 Volt.

Der Wert stimmt mit dem für normale Schwefelsäure bei derselben Temperatur erhaltenen vollkommen überein.

In derselben Weise wie bei 0° wurden nun auch mit normaler und $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure Versuche bei höherer Temperatur ausgeführt. Die Zersetzungszelle befand sich während der Dauer der Messungen in einem Thermostaten Ostwaldscher Konstruktion, der sich auch hier wieder ganz vortrefflich bewährte. Die Resultate der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Normale Schwefelsäure.

Temperatur: 42·2°.

Nr.	J	Δ
1	0·021088	1·7152
2	0·029156	1·7737
3	0·039236	1·8283
4	0·052526	1·8702
5	0·084058	1·9527
6	0·14318	2·0537
7	0·34947	2·3024

$\gamma = 0·35330$
$x = 0·4762$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: 1·7152 + 0·5921 — 0·0100 = 2·2973 Volt
2. „ 1·7737 + 0·5424 — 0·0139 = 2·3032
3. „ 1·8283 + 0·4969 — 0·0187 = 2·3065
5. „ 1·9527 + 0·3799 — 0·0400 = 2·2926
6. „ 2·0537 + 0·2982 — 0·0682 = 2·2837

Mittel 2·2967 Volt.

Temperatur = 40·5°.

Nr.	J	Δ
1	0·019115	1·7630
2	0·026364	1·8167
3	0·035789	1·8577
4	0·056347	1·9217
5	0·10243	2·0100
6	0·23121	2·1885
7	0·37762	2·3548

$\gamma = 0·29035$
$x = 0·6013$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: 1·7630 + 0·4990 — 0·0115 = 2·2505 Volt
2. „ 1·8167 + 0·4585 — 0·0159 = 2·2593
3. „ 1·8577 + 0·4199 — 0·0215 = 2·2561
5. „ 2·0100 + 0·2873 — 0·0616 = 2·2357
6. „ 2·1885 + 0·1847 — 0·1390 = 2·2342

Mittel 2·2472 Volt.

$^{1}/_{10}$-normale Schwefelsäure.

Temperatur: 42·1°.

Nr.	J	$\varDelta$
1	0·017899	1·9167
2	0·024275	1·9903
3	0·032132	2·0742
4	0·048225	2·2054
5	0·078314	2·4219
6	0·13772	2·8223
7	0·21570	3·3907

$\gamma = 0·23690$
$x = 6·1574$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: 1·9167 + 0·4139 — 0·1102 = 2·2204 Volt
2. „ 1·9903 + 0·3826 — 0·1495 = 2·2234
3. „ 2·0742 + 0·3537 — 0·1979 = 2·2300
5. „ 2·4219 + 0·2621 — 0·4822 = 2·2018
6. „ 2·8223 + 0·2040 — 0·8480 = 2·1783

Mittel 2·2108 Volt.

Temperatur: 40·7°.

Nr.	J	$\varDelta$
1	0·020671	1·8863
2	0·027900	1·9738
3	0·036773	2·0669
4	0·054778	2·2181
5	0·088793	2·4688
6	0·15425	2·9151
7	0·24676	3·5431

$\gamma = 0·31390$
$x = 5·8329$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: 1·8863 + 0·5288 — 0·1206 = 2·2945 Volt
2. „ 1·9738 + 0·4879 — 0·1627 = 2·2990
3. „ 2·0669 + 0·4503 — 0·2145 = 2·3027
5. „ 2·4688 + 0·3301 — 0·5179 = 2·2810
6. „ 2·9151 + 0·2548 — 0·8997 = 2·2702

Mittel 2·2895 Volt.

Wir haben endlich noch ganz in derselben Weise einige Versuche für normale Schwefelsäure sowohl bei 0° als bei höherer Temperatur mit kleinen platinierten Elektroden ausgeführt.

Bei 0°.

Nr.	J	$\varDelta$
1	0·016629	2·2443
2	0·022569	2·3039
3	0·030047	2·3770
4	0·045098	2·4855
5	0·074155	2·6791
6	0·13079	3·0321
7	0·21639	3·5515

$\gamma = 0{\cdot}20010$
$x = 5{\cdot}4278$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: $2{\cdot}2443 + 0{\cdot}3560 - 0{\cdot}0903 = 2{\cdot}5100$ Volt
2. „ $2{\cdot}3039 + 0{\cdot}3295 - 0{\cdot}1205 = 2{\cdot}5109$
3. „ $2{\cdot}3770 + 0{\cdot}3046 - 0{\cdot}1631 = 2{\cdot}5185$
5. „ $2{\cdot}6791 + 0{\cdot}2261 - 0{\cdot}4025 = 2{\cdot}5027$
6. „ $3{\cdot}0321 + 0{\cdot}1768 - 0{\cdot}7099 = 2{\cdot}4990$

Mittel 2·5082 Volt.

II. Versuchsreihe.

Nr.	J	Δ
1	0·016088	2·1480
2	0·022215	2·1947
3	0·029875	2·2351
4	0·046012	2·3146
5	0·079438	2·4418
6	0·15816	2·6989
7	0·26783	3·0436

$\gamma = 0{\cdot}19327$
$x = 2{\cdot}6199$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: $2{\cdot}1480 + 0{\cdot}3466 - 0{\cdot}0422 = 2{\cdot}4524$ Volt
2. „ $2{\cdot}1947 + 0{\cdot}3196 - 0{\cdot}0582 = 2{\cdot}4561$
3. „ $2{\cdot}2351 + 0{\cdot}2947 - 0{\cdot}0783 = 2{\cdot}4515$
5. „ $2{\cdot}4418 + 0{\cdot}2126 - 0{\cdot}2081 = 2{\cdot}4463$
6. „ $2{\cdot}6989 + 0{\cdot}1548 - 0{\cdot}4144 = 2{\cdot}4393$

Mittel 2·4491 Volt.

Temperatur: 42·4°.

Nr.	J	Δ
1	0·017019	2·0587
2	0·023301	2·1022
3	0·031433	2·1527
4	0·048327	2·2374
5	0·084216	2·3886
6	0·16385	2·6875
7	0·26646	3·0518

$\gamma = 0{\cdot}17820$
$x = 3{\cdot}1278$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: $2{\cdot}0587 + 0{\cdot}3153 - 0{\cdot}0532 = 2{\cdot}3208$ Volt
2. „ $2{\cdot}1022 + 0{\cdot}2909 - 0{\cdot}0729 = 2{\cdot}3202$
3. „ $2{\cdot}1527 + 0{\cdot}2678 - 0{\cdot}0983 = 2{\cdot}3222$
5. „ $2{\cdot}3886 + 0{\cdot}1915 - 0{\cdot}2634 = 2{\cdot}3167$
6. „ $2{\cdot}6875 + 0{\cdot}1400 - 0{\cdot}5125 = 2{\cdot}3150$

Mittel 2·3190 Volt.

Temperatur: 40·4°.

Nr.	J	Δ
1	0·018352	2·0914
2	0·025288	2·1507
3	0·033797	2·2065
4	0·051568	2·3055
5	0·088580	2·4803
6	0·16659	2·8349
7	0·25986	3·2556

$\gamma = 0{\cdot}18588$
$x = 3{\cdot}9347$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: $2{\cdot}0914 + 0{\cdot}3227 - 0{\cdot}0722 = 2{\cdot}3419$ Volt
2. „ $2{\cdot}1507 + 0{\cdot}2969 - 0{\cdot}0995 = 2{\cdot}3481$
3. „ $2{\cdot}2065 + 0{\cdot}2734 - 0{\cdot}1330 = 2{\cdot}3469$
5. „ $2{\cdot}4803 + 0{\cdot}1957 - 0{\cdot}3485 = 2{\cdot}3275$
6. „ $2{\cdot}8349 + 0{\cdot}1447 - 0{\cdot}6555 = 2{\cdot}3241$

Mittel 2·3377 Volt.

Die Gesamtheit dieser Versuche erweist also, dass in der That, wie wir vermutet hatten, die Gleichung besteht:

$$p_0 - \gamma \log J_0 = p_1 - \gamma \log J_1 = p_2 - \gamma \log J_2 = \text{etc.},$$

dass also die Konzentration der Zersetzungsprodukte in den Elektroden mit steigender Potentialdifferenz zunimmt, und zwar in erster Annäherung der Potentialdifferenz direkt proportional gesetzt werden kann. Es wäre das gewissermassen ein Analogon des Henry-Daltonschen Gesetzes, in dem die Potentialdifferenz für die festen Lösungen der Gase in den Elektroden die Rolle des Druckes bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten übernimmt.

Es liegt auf der Hand, dass das Maximum der Polarisation für Elektroden aus verschiedenen Metallen verschiedene Werte haben muss, da ja die der Sättigung entsprechende Konzentration der Zersetzungsprodukte für die verschiedenen Metalle verschieden sein muss. Wir haben versucht, Messungen mit einer Kupferkathode und einer Platinanode auszuführen, kamen aber zu keinen brauchbaren Resultaten, da sich die Kathode oberflächlich oxydierte. Ebenso erwiesen sich die Versuche mit einer Palladiumkathode als undurchführbar, da sich dieselbe mit vorschreitender Wasserstoffabsorption verbog, wodurch der Widerstand der Zelle geändert wurde.

Den Einfluss der Elektrodengrösse hat man unserer Meinung nach stark übertrieben. Das Maximum der Polarisation wird gewiss für grosse und kleine Elektroden, sofern sie aus demselben Material bestehen, dieselben Werte haben, nur werden sich die kleinen Elektroden

sehr viel schneller dem Zustand der Sättigung nähern als die grossen, so dass die scheinbaren Polarisationsmaxima, die man bei der Elektrolyse mit verschieden grossen Elektroden beobachtet hat, für kleine Elektroden grösser sind als für grosse. Mit dieser Auffassung stimmt der Umstand überein, dass sich der Proportionalitätsfaktor γ für kleine Elektroden durchweg kleiner ergeben hat als für grosse, sowie dass die Quotienten $\frac{\Delta_{n+1} - \Delta_n}{J_{n+1} - J_n}$ für kleine Elektroden nicht so enorme Abweichungen voneinander zeigen wie für grosse Elektroden.

Elektrolysiert man statt einer verdünnten Sauerstoffsäure eine verdünnte Auflösung des Natriumsalzes derselben, so wird, solange es sich um das Salz einer einbasischen Säure handelt, die anodische Polarisation denselben Wert haben wie für die Säure. Bei der Elektrolyse der Alkalisalze mehrbasischer Säuren kompliziert sich der Vorgang an der Anode infolge der Bildung einer kleinen Menge des sauren Salzes durch die Einwirkung der daselbst entstehenden Säure auf das neutrale Salz. Doch wird dieser sekundäre Prozess um so mehr in den Hintergrund treten, je verdünnter die Lösung des Salzes ist.

Bezüglich der Vorgänge an der Kathode nehmen wir mit der Mehrzahl der Elektrochemiker an, dass der Strom zunächst Natriumionen in die Kathode führt, die sich dann nach erfolgter partieller Umladung mit dem Lösungswasser zu Natronhydrat und Wasserstoff umsetzen. Es werden also durch diese Umsetzung, da das an der Oberfläche der Elektrode gebildete Ätznatron seiner überwiegenden Menge nach alsbald in die tropfbarflüssige Lösung übertreten wird, Natriumionen und Hydroxylionen in die Lösung geschafft, während der Wasserstoff zunächst in der Elektrode bleibt.

Bezeichnen wir wieder die Entropien und die Konzentrationen der in der Elektrode befindlichen Bestandteile mit s und C, dieselben Grössen für die Bestandteile der tropfbar flüssigen Lösung mit σ und c, so erhalten wir zunächst für die Änderung der freien Energie bei der Überführung von δn Natriumionen aus der tropfbar flüssigen Lösung in die Elektrode: $\delta U - T(s_{Na} - \log C_{Na} - \sigma_{Na} + \log c_{Na})\,\delta n.$

Durch die Umladung der Natriumionen und die alsbald erfolgende Umsetzung des elektrisch neutralen Natrium nach der Gleichung:

$$Na + H_2O = \overset{-}{Na} + \overset{+}{HO} + {}^1/_2\,H_2$$

werden δn Natriumionen und Hydroxylionen in die Lösung, $\frac{\delta n}{2}$ Wasserstoffmolekeln in die Kathode geschafft, so dass wir für die kathodische Polarisation erhalten:

$$\Sigma \delta U - T(\sigma_{OH} - \log c_{OH}) \delta n - T(s_{H_2} - \log C_{H_2}) \frac{\delta n}{2} + T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O}) \delta n.$$

Treten also $\delta n_1'''$ Molekeln Wasserstoff aus der Kathode in die Lösung über, während $\delta n_1''$ Molekeln Wasserstoff in der Elektrode verbleiben, so beträgt die kathodische Polarisation:

$$\Sigma \delta U - T(\sigma_{OH} - \log c_{OH}) \delta n - T(s_{H_2} - \log C_{H_2}) \delta n_1'' - T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2}) \delta n_1''' + T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O}) \delta n.$$

Durch Addition dieses Ausdruckes zu der früher für Sauerstoffsäuren gefundenen anodischen Polarisation erhalten wir also für die Gesamtpolarisation:

$$\begin{aligned}\Sigma \delta U &- T(\sigma_{OH} - \log c_{OH}) \delta n - T(s_{H_2} - \log C_{H_2}) \delta n_1'' - \\ &- T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2}) \delta n_1''' - T(\sigma_H - \log c_H) \delta n - \\ &- T(s_{O_2} - \log C_{O_2}) \delta n_2'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2}) \delta n_2''' + \\ &+ T(\sigma_{OH_2} - \log c_{OH_2}) \frac{3 \delta n}{2}.\end{aligned}$$

Die Polarisation in der verdünnten Salzlösung ist also gleich der in der Säure vermehrt um die der Zersetzung einer Molekel Wasser in Wasserstoff- und Hydroxylionen entsprechende Änderung der freien Energie. Die Polarisation in der Salzlösung muss also jedenfalls grösser sein als in der Säure. Das hat Le Blanc sowie für das Maximum der Polarisation F. Exner und der eine von uns nachgewiesen.

Dass Kaliumsulfat und Natriumsulfat dieselbe Polarisation zeigen, wie Le Blanc und Jahn gefunden haben, ist nach der obigen Formel unmittelbar verständlich, da in beiden Fällen die Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode, sowie die der Hydroxylionen an der Kathode gleich gross ist. Für die Sulfate schwächerer Basen müsste die Polarisation etwas kleiner ausfallen, da die Konzentration der Hydroxylionen an der Kathode kleiner ist; ebenso müsste sich wegen der kleineren Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode bei der Elektrolyse der Natriumsalze schwacher Säuren eine kleinere Polarisation ergeben als für die Sulfate.

Nach den Messungen von Le Blanc ist in der That den Ammoniumsalzen eine geringere Polarisation eigentümlich als den Natriumsalzen, und ebenso fand Le Blanc für das Acetat, Butyrat, Tartrat und Benzoat des Natriums eine geringere Polarisation wie für das Sulfat.

Die Zunahme der Polarisation mit steigender Potentialdifferenz muss in der Lösung des Natriumsulfates nach demselben Gesetz vor sich gehen wie in der Lösung der Schwefelsäure. Unsere mit einer normalen Natriumsulfatlösung ausgeführten Versuche haben das bestätigt.

Die angewendete Zersetzungszelle war mit grossen platinierten Elektroden versehen.

Bei 0°.

Nr.	J	Δ
1	0·011715	2·5851
2	0·015709	2·6589
3	0·020271	2·7316
4	0·029522	2·8364
5	0·045856	3·0088
6	0·076806	3·2683
7	0·11660	3·5800

$\gamma = 0·35518$
$x = 6·1060$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: 2·5851 + 0·6860 — 0·0715 = 3·1996 Volt
2. „ 2·6589 + 0·6407 — 0·0959 = 3·2037
3. „ 2·7316 + 0·6014 — 0·1238 = 3·2092
5. „ 3·0088 + 0·4754 — 0·2800 = 3·2042
6. „ 3·2683 + 0·3959 — 0·4690 = 3·1952

Mittel **3·2024** Volt.

II. Versuchsreihe.

Nr.	J	Δ
1	0·014997	2·5015
2	0·019955	2·5951
3	0·025800	2·6787
4	0·037500	2·8164
5	0·058364	3·0139
6	0·097406	3·3402
7	0·14973	3·7377

$\gamma = 0·46915$
$x = 5·6954$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: 2·5015 + 0·8557 — 0·0854 = 3·2718 Volt
2. „ 2·5951 + 0·7976 — 0·1137 = 3·2790
3. „ 2·6787 + 0·7452 — 0·1469 = 3·2770
5. „ 3·0139 + 0·5789 — 0·3324 = 3·2604
6. „ 3·3402 + 0·4745 — 0·5548 = 3·2599

Mittel **3·2696** Volt.

Temperatur: 40·1°.

Nr.	J	Δ
1	0·015677	2·3794
2	0·021406	2·4393
3	0·028427	2·5017
4	0·043017	2·5996
5	0·073436	2·7292
6	0·14551	2·9933
7	0·24706	3·3221

$\gamma = 0{\cdot}36734$
$x = 2{\cdot}1775$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: $2{\cdot}3794 + 0{\cdot}6614 - 0{\cdot}0341 = 3{\cdot}0067$ Volt
2. „ $2{\cdot}4393 + 0{\cdot}6119 - 0{\cdot}0466 = 3{\cdot}0046$
3. „ $2{\cdot}5017 + 0{\cdot}5667 - 0{\cdot}0619 = 3{\cdot}0068$
5. „ $2{\cdot}7292 + 0{\cdot}4156 - 0{\cdot}1599 = 2{\cdot}9849$
6. „ $2{\cdot}9933 + 0{\cdot}3068 - 0{\cdot}3169 = 2{\cdot}9832$

Mittel **2·9972** Volt.

Temperatur: 41·3°.

Nr.	J	A
1	0·013239	2·4344
2	0·018005	2·4906
3	0·023993	2·5330
4	0·036746	2·6101
5	0·062351	2·7300
6	0·12351	2·9523

$\gamma = 0{\cdot}27596$
$x = 2{\cdot}2697$ Ohm.

1. $p_0 - \gamma \log J_0$: $2{\cdot}4344 + 0{\cdot}5183 - 0{\cdot}0300 = 2{\cdot}9227$ Volt
2. „ $2{\cdot}4906 + 0{\cdot}4814 - 0{\cdot}0409 = 2{\cdot}9311$
3. „ $2{\cdot}5330 + 0{\cdot}4470 - 0{\cdot}0545 = 2{\cdot}9255$
5. „ $2{\cdot}7300 + 0{\cdot}3326 - 0{\cdot}1415 = 2{\cdot}9211$

Mittel **2·9251** Volt.

Elektrolysiert man endlich die Lösung einer Basis, z. B. des Ätznatrons, so wird die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie für das Natriumsulfat:

$$\Sigma \delta U - T(\sigma_{OH} - \log c_{OH}) - T(s_{H_2} - \log C_{H_2}) \delta n_1'' -$$
$$- T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2}) \delta n_1''' + T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O}) \delta n.$$

In die Anode werden zunächst Hydroxylionen übergeführt, wodurch eine Änderung der freien Energie im Betrage von:

$$\delta U - T(s_{OH} - \log C_{OH}) \delta n + T(\sigma_{OH} - \log c_{OH}) \delta n$$

bedingt ist. Die Hydroxylionen setzen sich aber nach ihrer partiellen Umladung alsbald zu Wasser und Sauerstoff um nach der Gleichung

$$HO = {}^1/_2\, H_2O + {}^1/_4\, O_2.$$

Die Sauerstoffmolekeln werden zum Teil in der Elektrode verbleiben, zum Teil in die tropfbar flüssige Lösung übertreten; wir erhalten demnach für die der Umsetzung der Hydroxylionen entsprechende Änderung der freien Energie:

$$\delta U' + T(s_{OH} - \log C_{OH}) \delta n - T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O}) \frac{\delta n}{2} -$$
$$- T(s_{O_2} - \log C_{O_2}) \delta n_2'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2}) \delta n_2'''$$

und für die anodische Polarisation:

$$\Sigma \delta U + T(\sigma_{OH} - \log c_{OH})\,\delta n - T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2} -$$
$$- T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\,\delta n_2'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2})\,\delta n_2'''.$$

Addieren wir diesen Ausdruck zu dem früher für die kathodische Polarisation berechneten, so erhalten wir für die Gesamtpolarisation:

$$\Pi = \Sigma \delta U - T(s_{H_2} - \log C_{H_2})\,\delta n_1'' - T(\sigma_{H_2} - \log c_{H_2})\,\delta n_1''' -$$
$$- T(s_{O_2} - \log C_{O_2})\,\delta n_2'' - T(\sigma_{O_2} - \log c_{O_2})\,\delta n_2''' +$$
$$+ T(\sigma_{H_2O} - \log c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2}.$$

Die Polarisation in der verdünnten Auflösung einer Basis muss also mit der in einer verdünnten Sauerstoffsäure auftretenden identisch sein. Es werden ferner wie bei den Säuren schwache und starke Basen dieselbe Polarisation zeigen, da die freie Energie der Ionen aus der Schlussformel herausfällt. Aus demselben Grunde wird auch die Polarisation von der Konzentration der elektrolysierten Lösung unabhängig sein.

Beide Folgerungen sind durch die Beobachtungen von Le Blanc bestätigt worden. Derselbe fand für die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende Polarisation in:

Natronhydrat	1·69 Volt
Kalihydrat	1·67 „
Ammoniak	1·74 „
Äthylamin	1·75 „
Diäthylamin	1·68 „

Es hat sich also die Gesamtheit der von Le Blanc und von uns beobachteten Erscheinungen durch einfache thermodynamische Überlegungen erklären lassen. Ob man wie wir eine sekundäre oder wie Le Blanc eine primäre Wasserzersetzung annimmt, ist für die thermodynamischen Gleichungen irrelevant, die Schlussformeln bleiben dieselben. Daraus folgern wir, dass die Werte für die Polarisation kaum die geeigneten Instanzen abgeben können, um diese alte Streitfrage eindeutig zu lösen.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität, Juli 1894.

Über die Abhängigkeit des Dissociationszustandes einiger Säuren der Fettreihe von der Temperatur.

Nach Versuchen von **E. Schröder** mitgeteilt.

Von

Hans Jahn.

Über den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationszustand der Elektrolyte ist noch wenig bekannt. Aus den Bestimmungen der Dissociationswärme einiger Elektrolyte von Arrhenius liess sich folgern, dass dieser Einfluss im allgemeinen ein geringfügiger sein würde. Es schien mir daher von Interesse zu sein diese Untersuchung etwas weiter auszudehnen, weshalb ich Herrn E. Schröder veranlasste, die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens einiger Säuren bei verschiedener Konzentration mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln. Es wurden nur schwache Säuren in Aussicht genommen, da für diese allein das bekannte Ostwaldsche Gesetz:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(\lambda - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)v} = \text{konst.}$$

mit grosser Annäherung zutrifft, so dass man in der Konstanten ein Mass für den Dissociationszustand der Säure hat. Dass ausser der etwaigen Veränderung des Dissociationszustandes des gelösten Elektrolyten noch andere Instanzen die Steigerung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur bedingen müssen, war schon durch den Umstand nahe gelegt, dass auch die unendlich verdünnten Lösungen, in denen der Elektrolyt als vollkommen dissociiert betrachtet werden muss, ein mit steigender Temperatur steigendes Leitvermögen zeigen.

Die Messungen, die sich auf Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure bezogen, wurden nach der bekannten Methode von Kohlrausch ausgeführt. Es wurden

drei Widerstandsgefässe benutzt, deren Widerstandskapazitäten nach Bestimmungen mit einer 16·6-prozentigen Essigsäurelösung folgende Werte hatten:

$$G\ \ I: \gamma \cdot 10^7 = 139{\cdot}385$$
$$G\ \ II: \gamma \cdot 10^7 = 161{\cdot}721$$
$$G\ \ III: \gamma \cdot 10^7 = 1648{\cdot}396.$$

Die Gefässe befanden sich während der Messungen in einem Thermostaten Ostwaldscher Konstruktion, dessen Temperatur auf 0·1° genau ermittelt wurde.

An sämtliche Werte wurde die Korrektur wegen des Leitvermögens des Wassers angebracht. Das letztere betrug nach den Messungen des Herrn Schröder:

$$\lambda\, 10^7 = 0{\cdot}00351 + 0{\cdot}000011\, t + 0{\cdot}00000178\, t^2,$$

welche Interpolationsformel die Beobachtungen mit grosser Annäherung darstellte.

Es wurde das Leitvermögen für:

$$\frac{1}{1},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{16},\ \frac{1}{32},\ \frac{1}{64},\ \frac{1}{128}$$

normale Lösungen sämtlicher Säuren bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die zur Herstellung der Lösungen benutzten Messkolben waren durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur geaicht. Für jede Lösung wurde ferner mittels eines Sprengelschen Pyknometers die Dichte bei 18° ermittelt und mit Hilfe der bekannten Formel auf den luftleeren Raum und Wasser von 4° als Einheit reduziert.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

t die Temperatur der Lösung in Graden der hundertteiligen Skala,

w den gemessenen Widerstand in S. E.,

λ die aus den beiden Werten von w berechneten molekularen Leitvermögen,

λ (Mittel) das Mittel dieser beiden Werte,

λ (ber.) die aus der angegebenen Interpolationsformel berechneten Werte.

Zur Berechnung der Interpolationsformel wurden die mit einem Sternchen versehenen Leitvermögen benutzt. Es ist ferner bei jeder Lösung angegeben, welches der drei Widerstandsgefässe bei dem Messungen in Anwendung kam.

A. *Essigsäure* — $CH_3.COOH$ (60).

Tab. 1. $^1/_1$-norm. Essigsäure (G. I).
d_{18} = 1·0073.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·12	132·955	1·04	1·04*	1·04
	133·032	1·04		
14·20	123·533	1·12	1·12	1·13
	123·403	1·13		
18·00	114·614	1·21	1·21	1·21
	114·954	1·21		
22·10	106·890	1·30	1·30*	1·30
	107·114	1·30		
34·95	89·788	1·55	1·54	1·54
	89·986	1·54		
40·77	84·302	1·65	1·64	1·63
	84·626	1·64		
53·90	75·782	1·83	1·83*	1·83
	75·947	1·83		

$\lambda = 0·79 + 0·0254 \,.\, t - 0·000115 \,.\, t^2.$

Tab. 2. $^1/_2$-norm. Essigsäure (G. I).
d_{18} = 1·0030.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·25	172·276	1·61	1·61*	1·61
	172·613	1·61		
14·15	160·945	1·72	1·72	1·73
	160·935	1·72		
18·05	150·176	1·85	1·85	1·86
	150·456	1·84		
22·00	140·357	1·98	1·98*	1·98
	140·598	1·97		
34·22	119·898	2·31	2·31	2·32
	120·264	2·31		
42·20	109·277	2·54	2·53	2·52
	109·556	2·53		
55·85	98·103	2·82	2·82*	2·82
	98·461	2·81		

$\lambda = 1·25 + 0·0362 \,.\, t - 0·000146 \,.\, t^2.$

Tab. 3. $^1/_4$-norm. Essigsäure (G. I).
d_{18} = 1·0008.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·37	236·695	2·34	2·34*	2·34
	236·542	2·34		
14·02	219·670	2·52	2·52	2·52
	220·237	2·52		
18·00	205·079	2·70	2·70	2·70
	205·324	2·70		
22·15	192·061	2·88	2·88*	2·88
	192 188	2·88		
31·50	170·568	3·25	3·25	3·27
	170·371	3·25		
41·37	151·345	3·66	3·65	3·64
	151·569	3·65		
51·70	138·897	3·98	3·98*	3·98
	139·150	3·97		

$\lambda = 1·82 + 0·0526 \,.\, t - 0·000208 \,.\, t^2.$

Tab. 4. $^1/_8$-norm. Essigsäure (G. I).
d_{18} = 0·9998.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·27	337·972	3·27	3·27*	3·27
	338·000	3·27		
14·07	314·818	3·51	3·51	3·52
	314·696	3·51		
18·00	292·783	3·77	3·77	3·78
	293·218	3·77		
22·00	274·196	4·03	4·03*	4·03
	274·554	4·02		
34·10	231·693	4·77	4·77	4·73
	231·488	4·77		
42·67	212·259	5·20	5·19	5·18
	212·570	5·19		
51·17	196·876	5·59	5·59*	5·59
	196·841	5·60		

$\lambda = 2·54 + 0·0737 \,.\, t - 0·000277 \,.\, t^2.$

Tab. 5. $^1/_{16}$-norm. Essigsäure (G. I).
d_{18} = 0·9991.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·12	468·034	4·70	4·71*	4·71
	467·126	4·71		
14·00	437·258	5·04	5·05	5·08
	435·579	5·06		
18·00	405·328	5·43	5·43	5·45
	405·358	5·43		
22·00	379·753	5·80	5·80*	5·80
	380·058	5·79		
34·50	323·889	6·79	6·79	6·82
	324·235	6·78		
43·27	293·753	7·48	7·48	7·46
	293·735	7·48		
53·20	270·299	8·10	8·10*	8·10
	270·679	8·09		

$\lambda = 3·69 + 0·1052 \,.\, t - 0·000419 \,.\, t^2.$

Tab. 6. $^1/_{32}$-norm. Essigsäure (G. I).
d_{18} = 0·9987.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	676·854	6·47	6·48*	6·48
	674·028	6·50		
14·00	622·546	7·01	7·04	7·04
	622·673	7·03		
18·00	580·320	7·55	7·56	7·56
	579·346	7·56		
22·00	543·519	8·06	8·06*	8·06
	543·391	8·06		
33·20	466·785	9·37	9·38	9·33
	466·102	9·38		
43·00	423·028	10·31	10·31	10·27
	423·002	10·31		
52·20	395·380	11·00	11·01*	11·01
	394·582	11·02		

$\lambda = 4·99 + 0·1574 \,.\, t - 0·000805 \,.\, t^2.$

Tab. 7. $^1/_{64}$-norm. Essigsäure (G. I). $d_{18} = 0{\cdot}9986$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·35	935·108	9·30	9·29*	9·29
	935·534	9·29		
14·00	870·541	9·99	9·99	9·98
	869·947	10·00		
18·00	811·688	10·72	10·72	10·73
	810·740	10·73		
22·00	759·666	11·45	11·45*	11·45
	759·091	11·46		
34·00	641·976	13·52	13·52	13·46
	641·781	13·52		
41·90	591·174	14·64	14·64	14·68
	590·596	14·65		
51·52	537·531	16·03	16·03*	16·03
	537·635	16·03		

$\lambda = 7{\cdot}20 + 0{\cdot}2092 \, . \, t - 0.000735 \, . \, t^2$.

Tab. 8. $^1/_{128}$-norm. Essigsäure (G. I). $d_{18} = 0{\cdot}9986$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	1352·66	12·70	12·70*	12·70
	1353·52	12·70		
14·00	1253·65	13·72	13·74	13·80
	1249·20	13·77		
18·00	1159·92	14·83	14·84	14·84
	1158·85	14·85		
22·00	1086·92	15·82	15·84*	15·84
	1084·88	15·86		
34·00	919·975	18·63	18·65	18·50
	918·843	18·66		
44.70	827·064	20·60	20·61	20·48
	826·560	20·62		
51·00	789·785	21·48	21·47*	21·47
	790·014	21·47		

$\lambda = 9{\cdot}72 + 0{\cdot}3144 \cdot t - 0{\cdot}00165 \, . \, t^2$.

B. *Propionsäure* $C_2H_5.COOH$ (74).

Tab. 9. $^1/_1$-norm. Propionsäure (G. I). $d_{18} = 1{\cdot}0052$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	172·859	0·80	0·80*	0·80
	173·133	0·80		
14·00	159·439	0·87	0·87	0·87
	159·719	0·87		
18·00	148·373	0·94	0·93	0·93
	148·495	0·93		
22·00	138·344	1·00	1·00*	1·00
	138·850	1·00		
33·95	116·579	1·19	1·19	1·18
	116·879	1·19		
42·00	105·696	1·31	1·31	1·30
	105·791	1·31		
50·82	97·503	1·42	1·42*	1·42
	97·949	1·41		

$\lambda = 0{\cdot}62 + 0{\cdot}0183 \, . \, t - 0{\cdot}0000513 \, . \, t^2$.

Tab. 10. $^1/_2$-norm. Propionsäure (G. I). $d_{18} = 1{\cdot}0019$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·10	211·749	1·31	1·31*	1·31
	212·294	1·31		
14·00	196·686	1·41	1·41	1·41
	196·772	1·41		
18·00	182·942	1·52	1·52	1·51
	182·992	1·51		
22·00	171·641	1·61	1·61*	1·61
	171·665	1·61		
34·80	145·168	1·91	1·91	1·90
	145·474	1·90		
45·95	130·053	2·13	2·13	2·12
	130·397	2·12		
52·77	123·351	2·24	2·24*	2·24
	123·587	2·24		

$\lambda = 1{\cdot}03 + 0{\cdot}0288 \, . \, t - 0{\cdot}000111 \, . \, t^2$.

Tab. 11. $^1/_4$-norm. Propionsäure (G. I). $d_{18} = 1{\cdot}0002$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·10	282·775	1·96	1·96*	1·96
	283·091	1·95		
14·00	262·893	2·10	2·11	2·11
	262·298	2·11		
18·00	244·874	2·26	2·26	2.26
	244·538	2·26		
22·00	229·498	2·41	2·41*	2·41
	229·417	2·41		
34·20	195·648	2·83	2·83	2·83
	195·587	2·83		
44·70	176·197	3·13	3·14	3·14
	176·084	3·14		
51·95	165·810	3·33	3·33*	3·33
	165·694	3·33		

$\lambda = 1{\cdot}54 + 0{\cdot}0433 \, . \, t - 0{\cdot}000170 \, . \, t^2$.

Tab. 12. $^1/_8$-norm. Propionsäure (G. I). $d_{18} = 0{\cdot}9994$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·10	387·931	2·84	2·85*	2·85
	387·451	2·85		
14·10	359·778	3·07	3·07	3·09
	359·219	3·07		
18·00	335·129	3·29	3·29	3·31
	334·962	3·29		
22·00	313·819	3·52	3·52*	3·52
	313·896	3·52		
33·00	271·596	4·06	4·06	4·06
	271·695	4·06		
44·25	243·979	4·51	4·51	4·52
	243·836	4·51		
52·40	229·490	4·79	4·79*	4·79
	229·198	4·79		

$\lambda = 2{\cdot}21 + 0{\cdot}0673 \, . \, t - 0{\cdot}000343 \, . \, t^2$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
Tab. 13. $^1/_{16}$-norm. Propionsäure (G. I). d_{18} = 0·9990.				
10·00	549·552	4·00	4·00*	4·00
	548·559	4·00		
14·10	507·155	4·33	4·34	4·34
	506·585	4·34		
18·00	474·796	4·63	4·63	4·64
	474·480	4·63		
22·00	444·971	4·94	4·94*	4·94
	444·487	4·94		
31·15	392·682	5·59	5·59	5·58
	392·814	5·59		
43·60	345·884	6·33	6·33	6·34
	345·379	6·34		
51·50	323·306	6·76	6·76	6·76
	323·086	6·76		

$\lambda = 3{\cdot}13 + 0{\cdot}0912 \,.\, t - 0{\cdot}000401 \cdot t^2.$

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
Tab. 14. $^1/_{32}$-norm. Propionsäure (G. I). d_{18} = 0·9988.				
10·00	890·402	5·69	5·69*	5·69
	889·690	5·70		
14·00	826·828	6·13	6·14	6·17
	825·413	6·14		
18·25	767·272	6·61	6·61	6·65
	766·759	6·61		
22·20	715·919	7·08	7·08*	7·08
	715·869	7·08		
30·15	646·055	7·84	7·84	7·87
	645·895	7·84		
40·00	579·248	8·72	8·72	8·72
	579·159	8·72		
50·15	532·317	9·45	9·45*	9·45
	532·051	9·45		

$\lambda = 4{\cdot}39 + 0{\cdot}1373 \,.\, t - 0{\cdot}000726 \cdot t^2.$

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
Tab. 15. $^1/_{64}$-norm. Propionsäure (G. I). d_{18} = 0·9986.				
10·15	1100·90°	7·86	7·87*	7·87
	1099·40	7·87		
14·57	1006·79	8·60	8·60	8·59
	1005·98	8·61		
18·00	951·187	9·10	9·10	9·12
	951·865	9·10		
22·00	891·508	9·71	9·71*	9·71
	890·892	9·72		
30·00	798·833	10·82	10·82	10·81
	798·081	10·83		
42·20	698·040	12·32	12·32	12·25
	698·140	12·32		
51·60	649·513	13·17	13·17*	13·18
	648·992	13·18		

$\lambda = 6{\cdot}09 + 0{\cdot}1848 \,.\, t - 0{\cdot}000918 \,.\, t^2.$

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
Tab. 16. $^1/_{128}$-norm. Propionsäure (G. II). d_{18} = 0·9986.				
10·00	1760·94	11·27	11·27*	11·27
	1760·99	11·27		
14·00	1631·17	12·18	12·18	12·20
	1629·86	12·19		
18·00	1517·85	13·09	13·09	13·08
	1518·30	13·08		
22·30	1418·76	14·00	14·00*	14·00
	1418·05	14·00		
30·00	1277·50	15·51	15·51	15·51
	1276·71	15·52		
40·00	1140·43	17·28	17·28	17·26
	1140·21	17·29		
50·00	1041·66	18·78	18·76*	18·76
	1043·56	18·75		

$\lambda = 8{\cdot}77 + 0{\cdot}2622 \,.\, t - 0{\cdot}00125 \cdot t^2.$

C. *Buttersäure* $C_3H_7.COOH$ (88).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
Tab. 17. $^1/_1$-norm. Buttersäure (G. I). d_{18} = 1·0031.				
10·10	179·006	0·77	0·77*	0·77
	179·292	0·77		
14·07	168·127	0·83	0·83	0·83
	167·775	0·83		
18·00	157·386	0·88	0·88	0·88
	157·177	0·88		
22·70	145·455	0·95	0·95*	0·95
	145·320	0·95		
30·00	132·228	1·05	1·05	1·04
	132·104	1·05		
40·00	120·802	1·15	1·15	1·14
	120·830	1·15		
50·10	111·599	1·24	1·24*	1·24
	111·529	1·24		

$\lambda = 0{\cdot}60 + 0{\cdot}0173 \,.\, t - 0{\cdot}0000925 \,.\, t^2.$

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
Tab. 18. $^1/_2$-norm. Buttersäure (G. II). d_{18} = 1·0008.				
10·00	241·380	1·33	1·33*	1·33
	241·100	1·33		
14·00	222·894	1·44	1·44	1·44
	222·926	1·44		
18·00	208·903	1·54	1·54	1·55
	209·060	1·54		
22·00	196·604	1·64	1·64*	1·64
	196·591	1·64		
30·00	178·664	1·80	1·80	1·81
	178·600	1·80		
40·00	163·655	1·96	1·96	1·97
	163·610	1·96		
50·00	153·366	2·09	2·09*	2·09
	153·220	2·09		

$\lambda = 1{\cdot}02 + 0{\cdot}0336 \,.\, t - 0{\cdot}000244 \,.\, t^2.$

Tab. 19. $^1/_4$-norm. Buttersäure (G. I).
$d_{18} = 0·9997$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	272·600	2·03	2·03*	2·03
	272·615	2·03		
14·00	251·801	2·20	2·20	2·19
	251·401	2·20		
18·00	235·725	2·35	2·35	2·34
	235·864	2·35		
22·00	222·006	2·49	2·49*	2·49
	222·280	2·49		
30·00	201·693	2·74	2·74	2·75
	201·609	2·74		
40·00	183·066	3·02	3·02	3·02
	183·099	3·02		
50·00	170·192	3·24	3·24*	3·24
	170·352	3·24		

$\lambda = 1·58 + 0·0476 \,.\, t - 0·000289 \,.\, t^2$.

Tab. 20. $^1/_8$-norm. Buttersäure (G. II).
$d_{18} = 0·9990$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	420·626	3·05	3·05*	3·05
	420·606	3·05		
14·00	388·630	3·30	3·30	3·30
	388·012	3·30		
18·00	365·348	3·51	3·51	3·53
	364·982	3·51		
22·00	341·538	3·75	3·75*	3·75
	341·470	3·75		
30·00	309·519	4·14	4·14	4·14
	309·589	4·14		
40·00	283·322	4·51	4·51	4·53
	283·495	4·51		
50·00	264·149	4·83	4·83*	4·83
	264·186	4·83		

$\lambda = 2·36 + 0·0741 \,.\, t - 0·000494 \,.\, t^2$.

Tab. 21. $^1/_{16}$-norm. Buttersäure (G. II).
$d_{18} = 0·9989$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	594·457	4·29	4·29*	4·29
	594·870	4·29		
14·00	551·476	4·63	4·63	4·63
	551·711	4·63		
18·00	517·736	4·93	4·93	4·96
	518·536	4·92		
22·00	484·011	5·27	5·27*	5·27
	484·289	5·27		
30·00	440·000	5·79	5·79	5·81
	440·016	5·79		
40·00	398·773	6·38	6·38	6·37
	398·666	6·38		
50·00	372·936	6·80	6·80*	6·80
	373·036	6·80		

$\lambda = 3·32 + 0·1033 \,.\, t - 0·000676 \,.\, t^2$.

Tab. 22. $^1/_{32}$-norm. Buttersäure (G. II).
$d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	820·891	6·18	6·18*	6·18
	820·807	6·18		
14·00	762·620	6·66	6·66	6·68
	762·207	6·66		
18·00	711·974	7·13	7·13	7·15
	712·380	7·13		
22·00	668·700	7·59	7·59*	7·59
	668·850	7·59		
30·00	605·077	8·38	8·38	8·38
	605·241	8·38		
40·00	550·104	9·19	9·19	9·20
	549·892	9·19		
50·00	511·763	9·84	9·84*	9·84
	511·522	9·84		

$\lambda = 4·80 + 0·1472 \,.\, t - 0·000929 \,.\, t^2$.

Tab. 23. $^1/_{64}$-norm. Buttersäure (G. I).
$d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	1011·05	8·58	8·58*	8·58
	1010·16	8·58		
14·00	937·976	9·25	9·25	9·27
	937·861	9·26		
18·00	878·244	9·88	9·88	9·92
	878·166	9·88		
22·00	822·560	10·55	10·54*	10·54
	824·080	10·53		
30·00	740·133	11·70	11·70	11·68
	740·851	11·69		
40·00	668·943	12·90	12·92	12·92
	667·343	12·94		
50·00	614·920	13·96	13·96	13·96
	614·958	13·96		

$\lambda = 6·72 + 0·1963 \,.\, t - 0·00103 \,.\, t^2$.

Tab. 24. $^1/_{128}$-norm. Buttersäure (G. II).
$d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	1631·74	12·20	12·20*	12·20
	1641·49	12·20		
14·00	1508·10	13·21	13·21	13·20
	1509·30	13·20		
18·00	1409·42	14·14	14·14	14·13
	1408·30	14·15		
22·00	1327·76	15·00	15·00*	15·00
	1327·96	15·01		
30·00	1203·82	16·50	16·51	16·55
	1202·14	16·52		
40·00	1090·52	18·11	18·12	18·13
	1089·92	18·12		
50·00	1015·12	19·30	19·30*	19·30
	1015·01	19·30		

$\lambda = 9·43 + 0·2970 \,.\, t - 0·00199 \,.\, t^2$.

D. *Isobuttersäure* — $(CH_3)_2CH.COOH$ (88).

Tab. 25. $^1/_1$-norm. Isobuttersäure (G. I). d_{18} = 1·0025.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	187·501	0·74	0·74*	0·74
	187·521	0·74		
14·00	174·268	0·80	0·80	0·80
	174·162	0·80		
18·00	163·093	0·85	0·85	0·85
	162·830	0·85		
22·00	152·959	0·91	0·91*	0·91
	152·789	0·91		
30·00	138·167	1·00	1·00	1·00
	137.955	1·01		
40·00	126·372	1·10	1·10	1·10
	126·387	1·10		
50·00	117·621	1·18	1·18*	1·18
	117·489	1·18		

$\lambda = 0{\cdot}57 + 0{\cdot}0178 \, . \, t - 0{\cdot}000113 \, . \, t^2$

Tab. 26. $^1/_2$-norm. Isobuttersäure (G. II). d_{18} = 1·0006.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	244·961	1·31	1·31*	1·31
	244·887	1·31		
14·00	227·024	1·42	1·42	1·42
	226·940	1·42		
18·00	210·864	1·53	1·52	1·52
	210·999	1·52		
22·00	198·530	1·62	1·62*	1·62
	198·491	1·62		
30·00	181·170	1·77	1·77	1·78
	181·533	1·77		
40·00	166·549	1·93	1·93	1·94
	166·468	1·93		
50·00	157·240	2·04	2·04*	2·04
	157·134	2·04		

$\lambda = 0{\cdot}99 + 0{\cdot}0345 \, . \, t - 0{\cdot}000271 \, . \, t^2$

Tab. 27. $^1/_4$-norm. Isobuttersäure (G. I). d_{18} = 0·9996.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	279·886	1·98	1·98*	1·98
	279·906	1·98		
14·00	258·842	2·14	2·14	2·15
	258·807	2·14		
18·00	241·197	2·29	2·29	2·30
	241·140	2·29		
22·00	226·784	2·44	2·44*	2·44
	226·636	2·44		
30·00	205·524	2·69	2·69	2·70
	205.000	2·70		
40·00	188·034	2·94	2·94	2·96
	187·970	2·94		
50·00	175·160	3·15	3·15*	3·15
	175·147	3·15		

$\lambda = 1{\cdot}53 + 0{\cdot}0487 \, . \, t - 0{\cdot}000324 \, . \, t^2$

Tab. 28. $^1/_8$-norm. Isobuttersäure (G. II). d_{18} = 0·9991.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	426·930	3·00	3·00*	3·00
	426·861	3·00		
14·00	396·610	3·23	3·23	3·25
	396·466	3·23		
18·00	370·174	3·46	3·46	3·48
	370·328	3·46		
22·00	346·217	3·70	3·70*	3·70
	346·361	3·70		
30·00	312·903	4·09	4·09	4·09
	313·115	4·09		
40·00	284·065	4·50	4·50	4·49
	283·804	4·50		
50·00	265·770	4·80	4·80*	4·80
	265·798	4·80		

$\lambda = 2{\cdot}31 + 0{\cdot}0736 \, . \, t - 0{\cdot}000476 \, . \, t^2$

Tab. 29. $^1/_{16}$-norm. Isobuttersäure (G. I). d_{18} = 0·9988.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	519·908	4·23	4·23*	4·23
	520·056	4·23		
14·00	480·819	4·57	4·57	4·58
	481·092	4·57		
18·00	450·305	4·88	4·88	4·91
	450·581	4·88		
22·00	420·963	5·22	5·22*	5·22
	421·396	5·22		
30·00	380·075	5·78	5·78	5·77
	380·190	5·78		
40·00	345·798	6·34	6·34	6·33
	345·985	6·34		
50·00	325·795	6·75	6·75*	6·75
	325·917	6·75		

$\lambda = 3{\cdot}25 + 0{\cdot}1048 \, . \, t - 0{\cdot}000696 \, . \, t^2.$

Tab. 30. $^1/_{32}$-norm. Isobuttersäure (G. II). d_{18} = 0·9987.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	845·909	6·00	6·00*	6·00
	845·158	6·00		
14·00	781·903	6·49	6·48	6·50
	783·342	6·48		
18·00	727·752	6·97	6·96	6·97
	730·117	6·95		
22·00	685·665	7·40	7·40*	7·40
	685·433	7·40		
30·00	614·523	8·25	8·25	8·20
	613·998	8·25		
40·00	557·506	9·06	9·06	9·04
	557·676	9·06		
50·00	518·369	9·71	9·71*	9·71
	518·686	9·71		

$\lambda = 4{\cdot}65 + 0{\cdot}1440 \, . \, t - 0{\cdot}000854 \, . \, t^2.$

Tab. 31. 1/64-norm. Isobuttersäure (G. I). $d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	1020·30	8·50	8·50*	8·50
	1020·69	8·50		
14·00	939·038	9·24	9·24	9·20
	939·114	9·24		
18·00	885·471	9·80	9·81	9·86
	883·491	9·82		
22·00	827·900	10·48	10·48*	10·48
	827·607	10·48		
30·00	748·260	11·57	11·57	11·62
	749·109	11·56		
40·00	676·678	12·75	12·76	12·84
	675·399	12·77		
50·00	621·010	13·82	13.82*	13·82
	620·946	13·82		

$\lambda = 6·60 + 0·2015 . t - 0·00114 . t^2$.

Tab. 32. 1/128-norm. Isobuttersäure (G. II). $d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	1659·93	11·98	11·99*	11·99
	1657·72	12·00		
14·00	1541·83	12·91	12·91	12·98
	1542·40	12·91		
18.00	1433·31	13·89	13·90	13·92
	1431·41	13·91		
22·00	1346·30	14·79	14·79*	14·79
	1345·90	14·79		
30·00	1221·80	16·25	16·26	16·35
	1219·87	16·27		
40·00	1099·83	17·95	17·97	17·97
	1098·10	17·98		
50·00	1020·26	19·20	19·20*	19·20
	1020·39	19·20		

$\lambda = 9·24 + 0·2938 . t - 0·00189 . t^2$.

E. *Valeriansäure* — $C_4H_9.COOH$. (102).

Tab. 33. 1/4-norm. Valeriansäure (G. I). $d_{18} = 0·9992$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	264·840	2·09	2·09*	2·09
	264·517	2·09		
14·00	248·110	2·23	2·23	2·23
	247·937	2·23		
18·00	234·253	2·36	2·36	2·36
	234·110	2·36		
22·00	222·456	2·49	2·49*	2·49
	222·557	2·49		
30·00	206·357	2·68	2·68	2·69
	206·092	2·68		
40·00	193·100	2·86	2·86	2·88
	193·059	2·86		
50·00	183·590	3·00	3·00*	3·00
	183·676	3·00		

$\lambda = 1·67 + 0·0454 . t - 0.000378 . t^2$.

Tab. 34. 1/8-norm. Valeriansäure (G. II). $d_{18} = 0·9989$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	400·490	3·20	3·20*	3·20
	400·336	3·20		
14·00	374·545	3·42	3·42	3·41
	374·672	3·42		
18·00	355·115	3·61	3·61	3·60
	354·826	3.61		
22·00	338·149	3·79	3·79*	3·79
	337·938	3·79		
30·00	309·297	4·14	4·14	4·11
	309·046	4·14		
40·00	286·379	4·46	4·46	4·44
	286·921	4·45		
50·00	271·986	4·69	4·69*	4·69
	272·061	4·69		

$\lambda = 2·61 + 0·0628 . t - 0·000426 . t^2$.

Tab. 35. 1/16-norm. Valeriansäure (G. I). $d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	482·622	4·56	4·56*	4·56
	482·349	4·56		
14·00	453·083	4·86	4·86	4·88
	452·759	4·86		
18·00	427·903	5·14	5·14	5·17
	427·701	5·15		
22·00	405·304	5·43	5·43*	5·43
	405·260	5·43		
30·00	372·401	5·90	5·90	5·89
	372·352	5·90		
40·00	347·378	6·31	6·31	6·33
	347·303	6·31		
50·00	330·514	6·61	6·61*	6·61
	330·587	6·61		

$\lambda = 3·67 + 0·0968 . t - 0·000759 . t^2$.

Tab. 36. 1/32-norm. Valeriansäure (G. II). $d_{18} = 0·9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	790·814	6·42	6·42*	6·42
	790·694	6·42		
14·00	744·330	6·82	6·83	6·85
	743·836	6·83		
18·00	700·780	7·25	7·25	7·25
	700·338	7·25		
22·00	666·625	7·62	7.62*	7·62
	665·762	7·63		
30·00	611·461	8·29	8·29	8·27
	611·699	8·29		
40·00	565·583	8·93	8·93	8·92
	565·649	8·93		
50·00	535·530	9·39	9·39*	9·39
	535·687	9·39		

$\lambda = 5·22 + 0·1294 . t - 0·00092$[illegible] t^2.

Tab. 37. $^1/_{64}$-norm. Valeriansäure (G. I). $d_{18} = 0{\cdot}9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	953·466	9·11	9·11*	9·11
	953·594	9·11		
14·00	897·113	9·69	9·69	9·72
	896·684	9·69		
18·00	843·850	10·30	10·29	10·29
	844·365	10·29		
22·00	803·260	10·81	10·82*	10·82
	802·137	10·83		
30·00	735·594	11·78	11·78	11·76
	735·761	11·78		
40·00	677·152	12·74	12·74	12·71
	677·186	12·74		
50·00	639·202	13·41	13·40*	13·40
	640·002	13·39		

$\lambda = 7{\cdot}41 + 0{\cdot}1828 . t - 0{\cdot}00126 . t^2$.

Tab. 38. $^1/_{128}$-norm. Valeriansäure (G. II). $d_{18} = 0{\cdot}9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittal)	λ (ber.)
10·00	1571·26	12·69	12·69*	12·69
	1570·83	12·69		
14·00	1477·76	13·49	13·49	13·54
	1479·63	13·48		
18·00	1390·25	14·34	14·34	14·33
	1390·79	14·33		
22·00	1321·37	15·08	15·07*	15·07
	1321·55	15·07		
30·00	1209·23	16·42	16·42	16·36
	1210·08	16·41		
40·00	1117·93	17·65	17·65	17·65
	1117·98	17·64		
50·00	1053·13	18·57	18·57*	18·57
	1052·87	18·57		

$\lambda = 10{\cdot}30 + 0{\cdot}2569 . t - 0{\cdot}00183 . t^2$.

F. *Ameisensäure* — *H.COOH* (46).

Tab. 39. $^1/_1$-norm. Ameisensäure (G. III). $d_{18} = 1{\cdot}0104$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	403·623	4·08	4·08*	4·08
	403·637	4·08		
14·00	374·533	4·40	4·40	4·41
	373·439	4·41		
18·00	351·422	4·69	4·69	4·72
	351·122	4·69		
22·00	327·433	5·03	5·03*	5·03
	327·381	5·03		
30·00	295·906	5·57	5·57	5·59
	295·916	5·57		
40·00	264·684	6·22	6·22	6·22
	264·616	6·22		
50·00	243·485	6·76	6·76*	6·76
	243·399	6·76		

$\lambda = 3{\cdot}19 + 0{\cdot}0931 . t - 0{\cdot}000435 . t^2$.

Tab. 40. $^1/_2$-norm. Ameisensäure (G. III). $d_{18} = 1{\cdot}0047$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	576·087	5·72	5·71*	5·71
	576·200	5·71		
14·00	535·749	6·15	6·15	6·17
	534·936	6·15		
18·00	497·488	6·62	6·62	6·61
	497·033	6·62		
22·00	467·554	7·04	7·04*	7·04
	467·628	7·04		
30·00	418·428	7·87	7·86	7·84
	419·327	7·85		
40·00	376·363	8·75	8·75	8·76
	375·907	8·76		
50·00	342·897	9·60	9·60*	9·60
	343·057	9·59		

$\lambda = 4{\cdot}50 + 0{\cdot}1260 . t - 0{\cdot}000485 . t^2$.

Tab. 41. $^1/_4$-norm. Ameisensäure (G. III). $d_{18} = 1{\cdot}0015$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittal)	λ (ber.)
10·00	824·706	7·98	7·98*	7·98
	824·772	7·98		
14·00	760·005	8·66	8·65	8·63
	761·087	8·65		
18·00	714·974	9·20	9·21	9·26
	714·472	9·21		
22·00	667·586	9·86	9·86*	9·86
	667·799	9·86		
30·00	598·894	10·99	10·99	10·97
	598·583	10·99		
40·00	538·208	12·22	12·23	12·21
	537·476	12·24		
50·00	495·968	13·26	13·27*	13·27
	495·542	13·27		

$\lambda = 6{\cdot}22 + 0{\cdot}1846 . t - 0{\cdot}000872 . t^2$

Tab. 42. $^1/_8$-norm. Ameisensäure (G. III). $d_{18} = 1{\cdot}0000$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittal)	λ (ber.)
10·00	1175·08	11·19	11·19*	11·19
	1175·75	11·19		
14·00	1082·94	12·15	12·13	12·11
	1084·85	12·12		
18·00	1013·37	12·98	12·98	13·00
	1013·70	12·97		
22·00	950·194	13·84	13·84*	13·84
	950·084	13·85		
30·00	857·248	15·34	15·34	15·40
	856·915	15·35		
40·00	766·946	17·14	17·12	17·13
	768·806	17·10		
50·00	706·447	18·60	18·60*	18·60
	706·226	18·60		

$\lambda = 8{\cdot}70 + 0{\cdot}2615 . t - 0{\cdot}00127 . t^2$

Tab. 43. $^1/_{16}$-norm. Ameisensäure (G. III).

$d_{18} = 0{\cdot}9993$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	1694·92	15·50	15·50	15·50
	1694·61	15·50		
14·00	1565·70	16·78	16·78	16·76
	1565·28	16·79		
18·00	1463·54	17·95	17·95	17·96
	1463·31	17·96		
22·00	1374·62	19·11	19·11*	19·11
	1374·78	19·11		
30·00	1240·80	21·17	21·18	21·25
	1239·94	21·18		
40·00	1115·22	23·54	23·55	23·63
	1114·76	23·55		
50·00	1021·87	25·67	25·69*	25·69
	1020·41	25·71		

$\lambda = 12{\cdot}13 + 0{\cdot}3536 \, . \, t - 0{\cdot}00165 \, . \, t^2$

Tab. 44. $^1/_{32}$-norm. Ameisensäure (G. III).

$d_{18} = 0{\cdot}9988$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	2444·38	21·46	21·47*	21·47
	2442·60	21·47		
14·00	2276·24	23·05	23·07	23·20
	2271·54	23·09		
18·00	2116·12	24·80	24·81	24·87
	2112·93	24·83		
22·00	1983·08	26·45	26·46*	26·46
	1981·63	26·47		
30·00	1776·36	29·52	29·54	29·46
	1773·46	29·57		
40·00	1599·12	32·77	32·76	32·83
	1600·25	32·75		
50·00	1463·22	35·78	35·78*	35·78
	1462·65	35·79		

$\lambda = 16{\cdot}86 + 0{\cdot}4821 \, . \, t - 0{\cdot}00207 \, . \, t^2$

Tab. 45. $^1/_{64}$-norm. Ameisensäure (G. III)

$d_{18} = 0{\cdot}9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	3558·04	29·41	29·40*	29·40
	3560·14	29·39		
14·00	3305·71	31·66	31·68	31·79
	3301·09	31·70		
18·00	3089·08	33·88	33·85	34·07
	3093·30	33·83		
22·00	2885·93	36·26	36·25*	36·25
	2887·53	36·24		
30·00	2585·23	40·46	40·46	40·27
	2585·59	40·45		
40·00	2335·61	44·73	44·73	44·69
	2335·99	44·73		
50·00	2155·09	48·41	48·42*	48·42
	2153·99	48·43		

$\lambda = 22{\cdot}94 + 0{\cdot}6797 \, . \, t - 0{\cdot}00340 \, . \, t^2$

Tab. 46. $^1/_{128}$-norm. Ameisensäure (G. III).

$d_{18} = 0{\cdot}9987$.

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	5207·50	40·03	40·02*	40·02
	5206·44	40·04		
14·00	4776·72	43·66	43·66	43·47
	4777·16	43·65		
18·00	4457·38	46·79	46·76	46·68
	4462·14	46·74		
22·00	4201·45	49·63	49·63*	49·63
	4201·64	49·63		
30·00	3791·28	54·96	54·95	54·82
	3791·52	54·95		
40·00	3475·38	59·84	59·88	59·91
	3471·16	59·92		
50·00	3266·69	63·50	63·47*	63·47
	3269·79	63·44		

$\lambda = 30{\cdot}33 + 1{\cdot}046 \, . \, t - 0{\cdot}00766 \, . \, t^4$

Um für die sechs Säuren das auf unendlich grosse Verdünnung bezügliche Leitvermögen bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, wurde $^1/_{100}$-normale Salzsäurelösung, $^1/_{200}$-normale Kochsalzlösung, sowie die $^1/_{200}$-normalen Lösungen der Natriumsalze der verschiedenen Säuren in derselben Weise bei verschiedenen Temperaturen durchgemessen wie die Säurelösungen. Die Resultate dieser Messungen sind in den nachstehenden Tabellen vereinigt.

Tab. 47.

$^1/_{100}$-norm. Salzsäure (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·22	46·214	301·23	301·79*	301·79
	46·042	302·35		
14·10	43·378	320·93	321·85	324·05
	43·129	322·78		
18·00	40·357	344·95	345·28	346·02
	40·280	345·61		
22·00	37·875	367·55	368·13*	368·13
	37·757	368·70		
33·00	32·384	429·83	429·79	426·70
	32·390	429·75		
44·55	28·952	480·68	480·56	484·69
	28·967	480·43		
52·30	26·726	520·64	521·52*	521·56
	26·636	522·40		

$\lambda = 241{\cdot}19 + 6{\cdot}067 . t - 0{\cdot}0135 . t^2$.

Tab. 48.

$^1/_{200}$-norm. Kochsalz (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·10	334·565	82·56	82·60*	82·60
	334·287	82·63		
14·00	304·525	90·74	90·77	91·00
	304·325	90·80		
18·00	277·143	99·73	99·75	99·93
	277·004	99·78		
22·00	252·987	109·27	109·19*	109·19
	253·367	109·10		
35·10	194·362	142·21	142·20	141·76
	194·401	142·18		
41·92	174·020	158·77	158·69	160·10
	174·201	158·61		
53·85	141·827	194·70	194·47*	194·47
	142·161	194·24		

$\lambda = 62{\cdot}28 + 1{\cdot}910 . t + 0{\cdot}0101 . t^2$.

Tab. 49.

$^1/_{200}$-norm. Essigsaures Natrium (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·15	479·365	57·39	57·37*	57·37
	479·792	57·34		
14·10	434·357	63·38	63·27	63·55
	435·854	63·16		
18·10	394·802	69·75	69·75	70·06
	394·883	69·74		
22·10	358·457	76·85	76·83*	76·83
	358·618	76·81		
32·35	290·591	94·79	94·88	95·34
	290·030	94·97		
42·10	240·381	114·54	114·58	114·51
	240·216	114·62		
52·50	201·363	136·64	136·62*	136·63
	201·432	136·60		

$\lambda = 42{\cdot}63 + 1{\cdot}371 . t + 0{\cdot}00799 . t^2$.

Tab. 50.

$^1/_{200}$-norm. Propionsaures Natrium (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	525·614	52·28	52·29*	52·29
	525·380	52·30		
14·00	473·614	58·06	58·11	58·22
	472·824	58·16		
18·00	428·724	64·17	64·20	64·38
	428·342	64·22		
22·00	389·174	70·71	70·77*	70·77
	388·536	70·83		
30·70	324·265	84·86	84·90	85·43
	324·029	84·93		
43·90	251·237	109·47	109·50	109·73
	251·140	109·52		
51·85	218·975	125·53	125·56*	125·56
	218·891	125·58		

$\lambda = 38{\cdot}44 + 1{\cdot}314 . t + 0{\cdot}00706 . t^2$.

Tab. 51.

$^1/_{200}$-norm. Buttersaures Natrium (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	548·499	50·06	50·06*	50·06
	548·524	50·06		
14·00	495·680	55·44	55·45	55·69
	495·469	55·46		
18·00	448·969	61·23	61·23	61·51
	448·947	61·23		
22·00	407·352	67·51	67·53*	67·53
	407·156	67·54		
30·00	341·805	80·47	80·44	80·16
	342·067	80·41		
40·00	282·769	97·22	97·24	97·04
	282·689	97·25		
50·00	238·653	115·11	115·12*	115·12
	238·592	115·14		

$\lambda = 36{\cdot}84 + 1{\cdot}261 . t + 0{\cdot}00610 . t^2$.

Tab. 52.

$^1/_{200}$-norm. Isobuttersaures Natrium (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	538·275	51·03	51·03*	51·03
	538·229	51·03		
14·00	482·020	57·03	57·02	57·01
	482·219	57·01		
18·00	435·160	63·20	63·20	63·19
	435·236	63·19		
22·00	395·427	69·57	69·57*	69·57
	395·446	69·57		
30·00	331·246	83·07	82·99	82·93
	331·828	82·92		
40·00	273·774	100·46	100·57	100·77
	273·180	100·68		
50·00	229·390	119·82	119·84*	119·84
	229·318	119·86		

$\lambda = 36{\cdot}95 + 1{\cdot}345 . t + 0{\cdot}00626 . t^2$.

Tab. 53.

$^1/_{200}$-norm. Valeriansaures Natrium (G. I).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	553·098	49·64	49·64*	49·64
	553·111	49·64		
14·00	500·211	54·93	54·93	55·27
	500·249	54·92		
18·00	450·520	61·02	61·02	61·15
	450·528	61·02		
22·00	408·736	67·28	67·26*	67·26
	409·018	67·23		
30·00	344·699	79·79	79·82	80·18
	344·417	79·85		
40·00	279·809	98·27	98·25	97·67
	279·886	98·24		
50·00	235·542	116·65	116·64*	116·64
	235·564	116·64		

$$\lambda = 36{\cdot}58 + 1{\cdot}232\,.\,t + 0{\cdot}00738\,.\,t^2.$$

Tab. 54.

$^1/_{200}$-norm. Ameisensaures Natrium (G. III).

t	w	λ (beob.)	λ (Mittel)	λ (ber.)
10·00	4961·24	65·69	65·66*	65·66
	4965·95	65·63		
14·00	4492·19	72·59	72·61	73·09
	4489·81	72·63		
18·00	4069·96	80·15	80·16	80·64
	4068·22	80·18		
22·00	3697·93	88·23	88·30*	88·30
	3692·40	88·36		
30·00	3137·32	104·00	104·01	104·03
	3136·31	104·03		
40·00	2630·96	123·95	123·88	124·38
	2633·80	123·81		
50·00	2238·51	145·57	145·47*	145·47
	2241·68	145·37		

$$\lambda = 47{\cdot}65 + 1{\cdot}763\,.\,t + 0{\cdot}00388\,.\,t^2.$$

Macht man die nicht ungerechtfertigte Annahme, dass die zuletzt untersuchten Verbindungen in ihren $^1/_{100}$- bezw. $^1/_{200}$-normalen Lösungen so gut wie vollständig in ihre Ionen zerfallen sind, so erhält man bekanntlich nach dem Gesetz von Kohlrausch das der vollständigen Dissociation also unendlichen Verdünnung entsprechende Leitvermögen der Säure durch die Beziehung:

$$\lambda_\infty = \lambda_{HCl} - \lambda_{NaCl} + \lambda_{NaR}$$

Die nach dieser Formel für die einzelnen Temperaturen berechneten Werte von λ_∞ für die verschiedenen Säuren sind in den nachstehenden Tabellen unter λ_∞ (ber.) verzeichnet. Für jede Säure wurde aus den mit einem Sternchen versehenen Werten eine Interpolationsformel berechnet, die wie die unter λ_∞ (If) verzeichneten Werte beweisen, die Beobachtungen mit grosser Annäherung darstellen. Zur grösseren Sicherheit wurden die Leitvermögen von $^1/_{1000}$-normalen Lösungen von Natriumacetat, Salzsäure und Kochsalz bei 18° bestimmt. Dieselben kommen den für die konzentrierten Lösungen ermittelten Leitfähigkeiten so nahe, dass die der Berechnung von λ_∞ zu Grunde gelegte Annahme vollkommen berechtigt erscheint.

t	λ (Essigs. Na)	λ_∞ (ber.)	λ_∞ $(Jf.)$
	Essigsäure.		
10·00	57·14	275·26*	275·26
18·00	69·90	315·99	315·99
20·00	73·25	325·86	325·86

t	λ	λ_∞ (ber.)	λ_∞ ($Jf.$)
	Essigsäure.		
	(Essigsaures Na)		
22·00	76·66	335·60*	335·61
30·00	90·95	373·33	373·34
40·00	110·25	417·68	417·70
50·00	131·16	458·92*	458·94

$$\lambda_\infty = 221{\cdot}54 + 5{\cdot}528 . t - 0{\cdot}0156 . t^2.$$

t	λ	λ_∞ (ber.)	λ_∞ ($Jf.$)
	Propionsäure.		
	(Propionsaures Na)		
10·00	52·29	270·41*	270·41
18·00	64·38	310·47	310·47
20·00	67·54	320·15	320·16
22·00	70·77	329·71*	329·71
30·00	84·21	366·59	366·61
40·00	102·30	409·73	409·76
50·00	121·79	449·55*	449·61

$$\lambda_\infty = 217{\cdot}36 + 5{\cdot}470 . t - 0{\cdot}0165 . t^2.$$

t	λ	λ_∞ (ber.)	λ_∞ ($Jf.$)
	Buttersäure.		
	(Buttersaures Na)		
10·00	50·06	268·18*	268·18
18·00	61·51	307·60	307·60
20·00	64·50	317·11	317·10
22·00	67·53	326·47*	326·46
30·00	80·16	362·54	362·52
40·00	97·04	404·47	404·44
50·00	115·12	442·88*	442·86

$$\lambda_\infty = 215{\cdot}76 + 5{\cdot}417 . t - 0{\cdot}0175 . t^2.$$

t	λ	λ_∞ (ber.)	λ_∞ ($Jf.$)
	Isobuttersäure.		
	(Isobuttersaures Na)		
10·00	51·03	269·15*	269·15
18·00	63·19	309·28	309·27
20·00	66·35	318·96	318·96
22·00	69·57	328·51*	328·51
30·00	82·93	365·31	365·31
40·00	100·77	408·20	408·20
50·00	119·84	447·60*	447·63

$$\lambda_\infty = 215{\cdot}88 + 5{\cdot}500 . t - 0{\cdot}0173 . t^2.$$

t	λ	λ_∞ (ber.)	λ_∞ ($Jf.$)
	Valeriansäure.		
	(Valeriansaures Na)		
10·00	49·64	267·76*	267·76
18·00	61·15	307·24	307·24
20·00	64·17	316·78	316·78
22·00	67·26	326·20*	326·20
30·00	80·18	362·56	362·56
40·00	97·67	405·10	405·10
50·00	116·64	444·40*	444·40

$$\lambda_\infty = 215{\cdot}50 + 5{\cdot}388 . t - 0{\cdot}0162 . t^2.$$

Ameisensäure.

t	λ (Ameisens. Na)	λ_∞ (ber.)	λ_∞ ($Jf.$)
10·00	65·66	283·78*	283·78
18·00	80·64	326·73	326·72
20·00	84·46	337·07	337·06
22·00	88·30	347·24*	347·24
30·00	104·03	386·41	386·40
40·00	124·38	431·81	431·80
50·00	145·47	473·23*	473·26

$$\lambda_\infty = 226{\cdot}56 + 5{\cdot}919\,.\,t - 0{\cdot}0197\,.\,t^2.$$

Damit waren alle nötigen Daten beschafft, um für die einzelnen Säuren die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werte der Ostwaldschen Dissociationskonstante:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)v} = \text{konst},$$

zu berechnen. Die Resultate dieser für die Temperaturen

$$t = 10^0;\quad t = 20^0;\quad t = 30^0;\quad t = 40^0$$

durchgeführten Rechnungen sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. In denselben bezeichnet v das Volum der Lösung, welches ein Grammmolekulargewicht der betreffenden Säure enthält, λ_v das dieser Verdünnung entsprechende molekulare Leitvermögen, m den Quotienten $100\,\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ und C endlich die Ostwaldsche Dissociationskonstante.

Ameisensäure.

$t = 10^0$

v	λ	m	$C.100$
1	4·08	1·4377	0·0210
2	5·71	2·0121	0·0207
4	7·98	2·8120	0·0203
8	11·19	3·9432	0·0202
16	15·50	5·4620	0·0197
32	21·47	7·5657	0·0194
64	29·40	10·3602	0·0187
128	40·02	14·1026	0·0181
∞	283·78	—	—

$t = 20^0$

v	λ	m	$C.100$
1	4·88	1·4478	0·0213
2	6·83	2·0263	0·0210
4	9·56	2·8363	0·0207
8	13·42	3·9815	0·0206
16	18·54	5·5005	0·0200
32	25·67	7·6158	0·0196
64	35·17	10·4343	0·0190
128	48·19	14·2971	0·0186
∞	337·06	—	—

$t = 30^0$

v	λ	m	$C.100$
1	5·59	1·4467	0·0212
2	7·84	2·0290	0·0210
4	10·97	2·8390	0·0207
8	15·40	3·9855	0·0207
16	21·25	5.4995	0·0200
32	29·46	7·6242	0·0197
64	40·27	10·4217	0·0189
128	54·82	14·1873	0·0183
∞	386·40	—	—

v	λ	m	$C.100$
$t = 40^{\circ}$			
1	6·22	1·4405	0·0211
2	8·76	2·0287	0·0210
4	12·21	2·8277	0·0206
8	17·13	3·9672	0·0205
16	23·63	5·4724	0·0198
32	32·83	7·6032	0·0196
64	44·69	10·3498	0·0187
128	59·91	13·8745	0·0175
∞	431·80	—	—

Für Ameisensäure konnte wegen langsamer Abnahme der Konstanten C innerhalb ein und derselben Temperatur kein Mittelwert genommen werden. Wahrscheinlich ist, wie schon früher hervorgehoben wurde, die langsame Zerstörung der Säure an den platinierten Elektroden der Grund für diese Abweichung.

Essigsäure.

v	λ	m	$C.100$
$t = 10^{\circ}$			
1	1·03	0·3742	0·00141
2	1·60	0·5813	0·00170
4	2·33	0·8465	0·00181
8	3·25	1·1807	0·00176
16	4·70	1·7075	0·00185
32	6·48	2·3541	0·00177
64	9·22	3·3496	0·00181
128	12·70	4·6138	0·00174
∞	275·26	—	—

$K = 0·00179$

v	λ	m	$C.100$
$t = 20^{\circ}$			
1	1·25	0·3836	0·00148
2	1·92	0·5892	0·00175
4	2·79	0·8562	0·00185
8	3·90	1·1968	0·00181
16	5·62	1·7247	0·00189
32	7·82	2·3998	0·00184
64	11·09	3·4033	0·00187
128	15·35	4·7106	0·00182
∞	325·86	—	—

$K = 0·00185.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 30^{\circ}$			
1	1·45	0·3884	0·00151
2	2·21	0·5920	0·00176
4	3·21	0·8598	0·00186
8	4·50	1·2053	0·00184
16	6·47	1·7330	0·00191
32	8·99	2·4080	0·00186
64	12·82	3·4339	0·00191
128	17·67	4·7330	0·00184
∞	373·34	—	—

$K = 0·00187.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 40^{\circ}$			
1	1·62	0·3878	0·00151
2	2·46	0·5889	0·00174
4	3·59	0·8595	0·00186
8	5·04	1·2066	0·00184
16	7·23	1·7309	0·00191
32	10·00	2·3941	0·00184
64	14·39	3·4451	0·00192
128	19·66	4·7067	0·00182
∞	417·70	—	—

$K = 0·00187.$

Das Mittel: $K = 100.C$ ist jedesmal unter Ausschluss der zu den Verdünnungen $v = 1$ und $v = 2$ gehörigen Werte genommen worden. Aus den vier Werten von K ist dann abermals das Mittel genommen; wir erhalten somit als den wahrscheinlichsten Wert der Dissociationskonstanten für Essigsäure:

$$K = 0·00185.$$

Propionsäure.

v	λ	m	$C.100$
$t = 10^{\circ}$			
1	0·80	0·2959	0·00088
2	1·31	0·4845	0·00118
4	1·96	0·7248	0·00132
8	2·85	1·0540	0·00140
16	4·00	1·4792	0·00139
32	5·69	2·1042	0·00141
64	7·85	2·9030	0·00136
128	11·27	4·1677	0·00142
∞	270·41	—	—

$K = 0·00138.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 20^{\circ}$			
1	0·97	0·3030	0·00092
2	1·56	0·4872	0·00119
4	2·34	0·7309	0·00135
8	3·42	1·0682	0·00144
16	4·79	1·4961	0·00142
32	6·85	2·1395	0·00146
64	9·42	2·9422	0·00139
128	13·51	4·2196	0·00145
∞	320·16	—	—

$K = 0·00142.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 30^{\circ}$			
1	1·12	0·3055	0·00094
2	1·79	0·4882	0·00120
4	2·69	0·7337	0·00136
8	3·92	1·0692	0·00144
16	5·51	1·5029	0·00143
32	7·86	2·1439	0·00147
64	10·81	2·9487	0·00140
128	15·51	4·2304	0·00146
∞	366·61	—	—

$K = 0·00143.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 40°$			
1	1·27	0·3099	0·00096
2	2·00	0·4881	0·00120
4	3·00	0·7321	0·00135
8	4·35	1·0615	0·00142
16	6·14	1·4983	0·00142
32	8·72	2·1279	0·00145
64	12·01	2·9309	0·00138
128	17·26	4·2119	0·00145
∞	409·76	—	—

$K = 0·00141.$

Auch hier sind wieder die Verdünnungen $v = 1$ und $v = 2$ ausgeschlossen worden. Das Mittel aus den vier Werten von K ergiebt als den wahrscheinlichsten Wert der Dissociationskonstanten für Propionsäure:

$K = 0·00141.$

Buttersäure.

v	λ	m	$C.100$
$t = 10°$			
1	0·76	0·2834	0·00081
2	1·33	0·4959	0·00124
4	2·03	0·7569	0·00144
8	3·05	1·1373	0·00164
16	4·29	1·5997	0·00163
32	6·18	2·3044	0·00170
64	8·58	3·1994	0·00165
128	12·20	4·5491	0·00169
∞	268·18	—	—

$K = 0·00166.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 20°$			
1	0·91	0·2870	0·00083
2	1·59	0·5014	0·00126
4	2·42	0·7632	0·00147
8	3·64	1·1479	0·00167
16	5·12	1·6146	0·00166
32	7·37	2·3242	0·00173
64	10·23	3·2261	0·00168
128	14·57	4·5947	0·00173
∞	317·10	—	—

$K = 0·00169.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 30°$			
1	1·04	0·2869	0·00083
2	1·81	0·4993	0·00125
4	2·75	0·7586	0·00145
8	4·14	1·1420	0·00165
16	5·81	1·6027	0.00163
32	8·38	2·3116	0·00171
64	11·68	3·2219	0·00168
128	16·55	4·5653	0·00171
∞	362·52	—	—

$K = 0·00168.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 40°$			
1	1·14	0·2819	0·00080
2	1·97	0·4871	0·00119
4	3·02	0·7467	0·00140
8	4·53	1·1201	0·00159
16	6·37	1·5750	0·00158
32	9·20	2·2748	0·00165
64	12·92	3·1946	0·00165
128	18·13	4·4828	0·00164
∞	404·44	—	—

$K = 0·00162.$

Isobuttersäure.

v	λ	m	$C.100$
$t = 10°$			
1	0·74	0·2749	0·00076
2	1·31	0·4867	0·00119
4	1·98	0·7357	0·00136
8	3·00	1·1146	0·00157
16	4·23	1·5716	0·00157
32	6·00	2·2292	0·00159
64	8·50	3·1581	0·00161
128	11·99	4·4547	0·00162
∞	269·15	—	—

$K = 0·00159.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 20°$			
1	0·88	0·2759	0·00076
2	1·57	0·4922	0·00122
4	2·37	0·7431	0·00139
8	3·59	1·1255	0·00160
16	5·07	1·5896	0·00160
32	7·19	2·2544	0·00162
64	10·17	3·1885	0·00164
128	14·36	4·5021	0·00166
∞	318·96	—	—

$K = 0·00162.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 30°$			
1	1·00	0·2737	0·00075
2	1·78	0·4873	0·00119
4	2·70	0·7391	0·00138
8	4·09	1·1196	0·00158
16	5·77	1·5795	0·00158
32	8·20	2·2446	0·00161
64	11·62	3·1809	0·00163
128	16·35	4·4757	0·00164
∞	365·31	—	—

$K = 0·00161.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 40°$			
1	1·10	0·2695	0·00073
2	1·94	0·4753	0·00113
4	2·96	0·7251	0·00132
8	4·49	1·1000	0·00153
16	6·33	1·5507	0·00153
32	9·04	2·2146	0·00157
64	12·84	3·1456	0·00160
128	17·97	4·4023	0·00158
∞	408·20	—	—

$K = 0·00156.$

Bei Butter- und Isobuttersäure sind sogar die drei ersten Verdünnungen $v = 1, 2, 4$ auszuschliessen. Das Mittel aus den Werten K ergiebt für:

Buttersäure: $K = 0·00166$
Isobuttersäure: $K = 0·00160.$

Valeriansäure.

v	λ	m	$C.100$
$t = 10°$			
4	2·09	0·7806	0·00154
8	3·20	1·1951	0·00181
16	4·56	1·7030	0·00184
32	6·42	2·3977	0·00184
64	9·11	3·4023	0·00187
128	12·69	4·7392	0·00184
∞	267·76	—	—

$K = 0·00184.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 20°$			
4	2·43	0·7671	0·00148
8	3·70	1·1680	0·00173
16	5·30	1·6731	0·00178
32	7·44	2·3486	0·00177
64	10·56	3·3335	0·00180
128	14·71	4·6436	0·00177
∞	316·78	—	—

$K = 0·00177.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 30°$			
4	2·69	0·7419	0·00139
8	4·11	1·1336	0·00162
16	5·89	1·6246	0·00168
32	8·27	2·2810	0·00166
64	11·76	3·2436	0·00170
128	16·36	4·5123	0·00167
∞	362·56	—	—

$K = 0·00167.$

v	λ	m	$C.100$
$t = 40°$			
4	2·88	0·7109	0·00127
8	4·44	1·0960	0·00152
16	6·33	1·5626	0·00155
32	8·92	2·2019	0·00155
64	12·71	3·1376	0·00159
128	17·65	4·3569	0·00155
∞	405·10	—	—

$K = 0·00155.$

Es bestätigt sich zunächst, wie es nicht anders zu erwarten war, das Ostwaldsche Gesetz für die verdünnten Lösungen ganz ausgezeichnet. Es ergiebt sich aber das weitere, wie mir scheint, sehr bemerkenswerte Resultat, dass die unter Ausschluss der konzentrierteren Lösungen genommenen Mittelwerte für die Dissociationskonstante von der Temperatur so gut wie unabhängig sind. Daraus folgt, dass die Steigerung der Leitfähigkeit, der Säurelösungen mit steigender Temperatur so gut wie ausschliesslich der Abnahme der den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse zuzuschreiben ist.

Bei der Valeriansäure wäre sogar ein Rückgang der Dissociation mit steigender Temperatur zu konstatieren. Doch sind diese Beobachtungen mit Vorsicht aufzunehmen, da sehr geringfügige Verunreinigungen der benutzten Säure von bedeutendem Einfluss auf die Dissociationskonstante sein können.

Dieser Befund liess erwarten, dass auch die Dissociationswärme der untersuchten Säuren sehr klein sein müsste.

Man kann die Dissociationswärme sehr leicht auf folgende Weise berechnen.

Gesetzt die Lösung enthalte n_0 Molekeln des Lösungsmittels, n Molekeln des unzersetzten Salzes, n_1 Kationen und eine gleiche Anzahl von Anionen. Die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile der Lösung ist dann gegeben durch die Quotienten:

$$C_0 = \frac{n_0}{\Sigma n}, \qquad C = \frac{n}{\Sigma n}, \qquad C_1 = C_2 = \frac{n_1}{\Sigma n}.$$

Entsteht nun innerhalb der Lösung eine Molekel der unzersetzten Verbindung aus einem Kation und einem Anion, so ist nach den bekannten Formeln von Planck die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\log C - 2 \log C_1 = \varphi - \varphi_1 - \varphi_2.$$

Die von der Konzentration unabhängigen Grössen φ sind gegeben durch die Beziehung:

$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T}$$

$$\varphi_1 = s_1 - \frac{u_1 + pv_1}{T}$$

$$\varphi_2 = s_2 - \frac{u_2 + pv_2}{T}$$

wo s, s_1, s_2 die Entropien einer Molekel des unzersetzten Salzes bezw. eines Kation oder Anion, u die betreffenden Energieinhalte, v die bezüglichen spezifischen Volumina und T die absolute Temperatur bezeichnet. Bemerkt muss dabei werden, dass die Einheit des Molekulargewichtes statt $H_2 = 2$ gleich 242×10^{-10} zu setzen ist. Durch Differentiation der obigen Gleichgewichtsbedingung nach der Temperatur erhalten wir, da $\frac{\partial C}{\partial T}$ offenbar gleich $-\frac{\partial C_1}{\partial T}$ sein muss:

$$\frac{\partial C}{\partial T}\left(\frac{2C + C_1}{CC_1}\right) = \frac{\partial \varphi}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} =$$

$$= \frac{1}{T^2}\{u - u_1 - u_2 + p(v - v_1 - v_2)\}$$

Nun giebt aber die rechte Seite dieser Gleichung nichts anderes als die Summe der Energieänderung und der geleisteten äusseren Arbeit bei der Entstehung einer Molekel der unzersetzten Verbindung aus je einem Kation und einem Anion. Dieselbe ist also gleich der in mechanischem Masse gemessenen, bei diesem Vorgange absorbierten Wärmemenge oder der Dissociationswärme der gelösten Verbindung mit dem positiven Vorzeichen. Es ist ferner:

$$C_1 = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \qquad C = 1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty},$$

so dass wir nach Einsetzung dieser Werte, und unter Bezeichnung der Dissociationswärme mit Q erhalten:

$$\frac{2\lambda_\infty - \lambda_v}{\lambda_\infty - \lambda_v}\left(\frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda_v}\frac{\partial\lambda_v}{\partial T}\right) = \frac{Q}{T^2}$$

oder nach Einführung der üblichen Einheit des Molekulargewichtes, sowie der Wärmemenge (Grammkalorien):

$$Q = \frac{1}{0{\cdot}50804} T^2 \frac{2\lambda_\infty - \lambda_v}{\lambda_\infty - \lambda_v}\left(\frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda_v}\frac{\partial\lambda_v}{\partial T}\right).$$

Diese Formel ist mit der von Arrhenius auf einem anderen Wege abgeleiteten identisch. Die nach derselben für 18° berechneten Dissociationswärmen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure		Isobuttersäure	
v	$-Q$	v	$-Q$	v	$-Q$	v	$-Q$	v	$-Q$
1	155	1	630	1	680	1	104	1	129
2	160	2	330	2	240	2	150	2	170
4	203	4	331	4	253	4	112	4	111
8	222	8	381	8	305	8	131	8	153
16	149	16	275	16	285	16	120	16	158
32	153	32	428	32	360	32	117	32	160
64	145	64	445	64	318	64	165	64	171
128	200	128	501	128	307	128	132	128	153

Dieselben sind durch alle Verdünnungen negativ und, wie zu erwarten war, sehr klein. Sie stimmen der Grössenordnung nach mit den von Arrhenius berechneten überein.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortsetzen zu lassen.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität, Juli 1894.

Über die Volumänderungen bei der Neutralisation verdünnter Lösungen.

Von

G. Tammann.

Obwohl man durch die Arbeiten von Ostwald[1]) und Ruppin[2]) über die Abhängigkeit der Volumänderungen bei der Neutralisation von der Natur der Säure und Basis wohl informiert ist, so fehlt uns doch gänzlich die Kenntnis der Abhängigkeit dieser Volumenänderungen von der Konzentration und der Temperatur. Um über die Abhängigkeit der uns interessierenden Volumenänderungen von der Konzentration bis zu möglichst hohen Verdünnungen zu orientieren, habe ich folgende Messungen vorgenommen.

Vor dem Erscheinen der Arbeit von F. Kohlrausch und W. Hallwachs[3]) hatte ich zu jenem Zweck eine Reihe von Bestimmungen der Volumina sehr verdünnter Lösungen nach dem Verfahren von Sprengel[4]) ausgeführt.

Zu den Bestimmungen dienten zwei Pyknometer *A* und *B* von der Kapazität ca. 250 ccm. Das Pyknometer *A* bestand aus zwei dicken parallelen Röhren (13 cm Länge und 4 cm Durchmesser), die an ihren unteren Enden eine starke englumige Röhre verband. An den oberen Enden der beiden dicken Röhren waren englumige Röhren angeschmolzen und umgebogen: die eine zu einer feinen Spitze ausgezogen, die andere bei der Umbiegung stark verengt, so dass 1 mm an der verengten Stelle 0·1 cbmm entsprach. Demnach betrug der Einstellungsfehler der Flüssigkeit im Pyknometer 0·01 cbmm, oder 0,04 Millionstel des Gesamtvolumens des Pyknometers. Das Pyknometer *B* bestand aus einem birnförmigen Gefäss (12 cm Höhe und 6 cm weitester Durchmesser), dessen beide Enden engere Röhren, ähnlich wie *A*, trugen. Beide Pyknometer unterschieden sich hauptsächlich bezüglich der Grösse ihrer Oberflächen und infolgedessen bezüglich der Geschwindigkeit, mit der sie die Temperatur des Bades annahmen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **18**, 328. 1876.
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 467. 1894.
[3]) Göttinger Nachrichten 350. 1893.
[4]) Pogg. Ann. **150**, 459. 1873.

Die Differenzen der sorgfältig ausgeführten Doppelwägungen betrugen nie mehr als ± 0.2 mg. Für die Genauigkeit der Temperatureinstellung des Bades auf mindestens 0·001° war Sorge getragen. Das Wasser des Bades wurde durch ein Rührwerk in beständiger starker Bewegung erhalten. Die beiden Pyknometer verblieben zuerst 1 1/2 Stunde im Bade, dessen Temperatur nur um wenige Zehntel von der Normaltemperatur des Bades unterschieden war, dann noch mindestens 3/4 Stunde bei genau der Normaltemperatur. Im Verlaufe der letzten 1/4 Stunde war keine Änderung des Flüssigkeitsmeniskus an der Pyknometermarke wahrnehmbar.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln differierten die Volumina der im Pyknometer *A* und *B* bestimmten Volumina der Lösungen im Mittel um 0·000009 des Volumens, was einem Gewichtsunterschiede der Doppelbestimmungen von 0·002 g entspricht; und zwar war das Gewicht von 250 ccm in *A* um so viel kleiner als das in *B*, wenn sich der Inhalt der Pyknometer der Normaltemperatur bei steigender Temperatur näherte, und um so viel grösser, wenn das Gegenteil stattfand. Der Inhalt des Pyknometers *B* hat also, je nachdem sich derselbe der Badtemperatur bei steigender oder fallender Temperatur näherte, eine Temperatur um 1/3° niedriger oder höher als der des Pyknometers *A*. Daraus folgt aber, dass auch die Temperatur des Pyknometers *A* nicht gleich der des Bades gewesen sein kann. Später angestellte Vergleiche meiner Bestimmungen mit denen von Kohlrausch und Hallwachs ergaben dann, dass die Temperatur des Inhalts im Pyknometer *A* ca. 0·7° niedriger oder höher als die des Bades gewesen war. Man sieht hieraus, wie sehr man sich bei der Temperaturbestimmung einer in Glas eingeschlossenen Flüssigkeitsmasse irren kann.

Der grosse Vorzug der Methode von F. Kohlrausch und Hallwachs gegenüber dem Sprengelschen Verfahren besteht darin, dass man beim ersteren die Temperatur der Flüssigkeit direkt mit dem Thermometer messen kann, während man beim letzteren immer annehmen muss, dass die Temperatur des Bades und des Pyknometers nach einiger Zeit gleich geworden sind. Hierzu kommt, dass das Verfahren von Kohlrausch und Hallwachs bei der Bestimmung einer Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration ungleich expediter, als das von Sprengel ist.

Nach dem Erscheinen der Arbeit von F. Kohlrausch und Hallwachs[1]) habe ich nach ihrer Methode einige Ergänzungsbestimmungen vorgenommen um die Volumenänderungen bei der Neutralisation ver-

[1]) Wied. Ann. 53, 14. 1894.

dünnter Lösungen zu bestimmen. Bei der Ausführung dieser Ergänzungsbestimmungen habe ich mich genau an die Beschreibung von Kohlrausch und Hallwachs gehalten.

Die Empfindlichkeit der Wage 1 Skalenteil = 2·88 mg. Das absolute Gewicht des Verdrängungskörpers im leeren Raume 141·2702 mg. Der Auftrieb desselben im Wasser von 18° 140·0748 g. Durch Wiederholung der Bestimmungen an Chlornatriumlösungen und Vergleich der Resultate mit denen genannter Autoren überzeugte ich mich von der grossen Zuverlässigkeit des Verfahrens.

n_v bezeichnet die Anzahl von Gramm-Äquivalenten Substanz, gelöst im Liter Lösung bei 18°, t die Temperatur, g' das scheinbare Gewicht des Glaskörpers im Wasser oder der Lösung plus dem Gewicht des Aufhängedrahts, g dasselbe Gewicht reduziert auf die Temperatur 18°[1]), s das spezifische Gewicht[2]) und $\frac{s-1}{n_v}$ die Zunahme der Dichte pro Grammäquivalent:

n_v	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{n_v}$
0	17·981	3·4756	3·4761	1·000000	
0·00653	17·975	3·4370	3·4376	$1{\cdot}000274_5$	0·04208
0·01302	17·973	3·3988	3·3994	$1{\cdot}000547_6$	0·04206
0·02587	17·969	3·3217	3·3225	1·001096	0·04238
0·05747	17·970	3·1357	3·1365	1·002424	0·04218
0·10584	17·977	2·8521	2·8527	1·004450	0·04205

Folgender Vergleich der spezifischen Gewichte von Chlornatriumlösungen bestimmt von Kohlrausch und Hallwachs a, und mir b, zeigt, dass die Differenzen derselben höchstens 4 Millionstel betrugen; entsprechend einem Wägungsfehler von höchstens 0·5 mg oder noch nicht 0·2 eines Skalenteiles meiner Wage, oder einem Fehler der Temperaturbestimmung von $\pm$ 0·016°.

Spezifische Gewichte von $NaCl$-Lösungen bei 18°, bezogen auf Wasser von 18°.

n_v	a	b	$\Delta \times 10^7$
0·005	$1{\cdot}000211_0$	$1{\cdot}000210_4$	+ 6
0·010	$1{\cdot}000424_4$	$1{\cdot}000420_6$	+ 38
0·020	$1{\cdot}000847_4$	$1{\cdot}000847_6$	− 2
0·050	1·002111	1·002109	+ 20
0·100	1·004202	1·004205	− 30

Die Anordnung folgender Tabellen ist die oben erklärte.

[1]) Vom Gewichte g' wurde das Gewicht 0·02613 $(t - 18°)$ g subtrahiert.

[2]) Die jedesmalige Differenz des g der Lösung gegen das g des Wassers giebt durch den Auftrieb im Wasser dividiert die auf Wasser von gleicher Temperatur bezogene Dichte.

n_v	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{n_v}$
		Monochloressigsaures Natron.			
0	18·677	3·4924	3·4747		
0·00431	18·673	3·4510	3·4334	$1{\cdot}000294_8$	0·06838
0·00859	18·675	3·4104	3·3928	$1{\cdot}000585_0$	0·06810
0·01285	18·675	3·3698	3·3522	$1{\cdot}000874_4$	0·06804
0·02128	18·686	3·2897	3·2718	1·001449	0·06808
0·02959	18·694	3·2106	3·1925	1·002015	0·06807
0·05005	18·715	3·0166	2·9979	1·003404	0·06801
0·06986	18·725	2·8290	2·8101	1·004745	0·06792
0·08904	18·735	2·6478	2·6286	1·006041	0·06784
		Natriumacetat.			
0	18·972	3·4984	3·4730		
0·00364	18·956	3·4759	3·4509	$1{\cdot}000157_8$	0·04328
0·00727	18·942	3·4533	3·4287	1·000316	0·04350
0·01444	18·930	3·4101	3·3858	1·000622	0·04310
0·06567	18·981	3·1026	3·0777	1·002822	0·04297
		Natriumsulfat.			
0	18.090	3·4780	3·4755		
0·00704	18·085	3·4127	3·4105	$1{\cdot}000464_0$	0·06585
0·01404	18·083	3·3481	3·3460	1·000924	0·06580
0·02790	18·077	3·3209	3·2189	1·001832	0·06565
0·06200	18·075	2·9113	2·9094	1·004041	0·06520
0·11418	18·075	2·4406	2·4387	1·007402	0·06485

Natriumhydroxyd.

n_v	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{n_v}$	$\frac{s-1}{n_v}$ korr.
0	17·875	3·4722	3·4754			
0·00434	17·915	3·4434	3·4455	$1{\cdot}000213_5$	0·0492	0·0468
0·00865	17·930	3·4149	3·4166	$1{\cdot}000419_8$	0·0485	0·0468
0·01725	17·950	3·3602	3·3615	1·000813	0·0471	0·0463
0·02579	17·966	3·3052	3·3060	1·001209	0·04687	0·04634
0·04271	18·000	3·1976	3·1976	1·001983	0·04643	0·04610
0·05940	18·025	3·0912	3·0906	1·002747	0·04623	0·04601
0·07588	18·043	2·9864	2·9853	1·003499	0·04610	0·04589
0·09215	18·057	2·8834	2·8819	1·004237	0·04597	0·04582

Da bei den Bestimmungen der spezifischen Gewichte von Natronlauge zu destilliertem Wasser successiv kleine Portionen von fast kohlensäurefreier Natronlauge zugefügt wurden, das Wasser aber Kohlensäure enthält, so sind die Quotienten $\frac{s-1}{n_v}$ für die beiden ersten Zusätze zu gross ausgefallen. Um eine Korrektion für den Kohlensäuregehalt des Wassers anzubringen, wurde für jeden Zusatz das Anwachsen des

spezifischen Gewichts pro Gramm-Molekel berechnet, und diese Quotienten in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt. Aus dieser Darstellung wurden für die beiden verdünntesten Lösungen die Quotienten $\frac{s-1}{n_v}$ interpoliert, darauf für diese Lösungen die bezüglichen spezifischen Gewichte berechnet. Die Differenz zwischen dem so gefundenen und berechneten spezifischen Gewichte der zweiten Lösung 0·000014 wurde als verursacht durch den Kohlensäuregehalt des Wassers von allen folgenden spezifischen Gewichten subtrahiert, aus diesen korrigierten spezifischen Gewichten wurden die Quotienten $\frac{s-1}{n_v}$ korrigiert berechnet.

Schliesslich sind aus diesen Bestimmungen, sowie den von F. Kohlrausch und Hallwachs diejenigen Volumina der Lösungen, die so viel Masse enthalten als 1 l Wasser bei 18° ca. 1 kg berechnet. Addiert man die Volumina der gleiche Äquivalente enthaltenden Säure und Basislösung und subtrahiert diese Volumina von dem Volumen der Lösung nach der Neutralisation, so erhält man die Ausdehnungen bei der Neutralisation in ccm. Dieselben sind durchweg für solche Gewichtsmengen, die 1 g Äquivalent in natürlich wechselnden Gewichtsmengen Lösung enthalten, angegeben.

n_v	$NaOH$	HCl	$^1/_2 H_2SO_4$	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
0·005	999·766	999·907	999·794	999·808	999·953
0·01	999·533	999·812	999·602	999·626	999·908
0·02	999·075	999·625	999·237	999·273	999·802
0·05	997·702	999·065	998·187	998·235	999·548
0·1	995·441	998·142	996·507	996·500	999·103

n_v	$NaCl$	$NaOOCCH_2Cl$	$NaOOCCH_3$
0·0025	999·836	999·829	999·892
0·005	999·671	999·659	999·783
0·01	999·342	999·319	999.567
0·025	998·360	998·301	998·924
0·05	996·741	996·612	997·855.

Ausdehnungen bei der Mischung folgender Gewichtsmengen Säure und Natronlauge bei 18° in ccm. Gewicht 1 l Wasser bei 18° gleich 1 kg gesetzt. Verfahren von F. Kohlrausch und Hallwachs.

Gewicht und Konzentration der Natronlauge			+ gleichen Gewichtsmengen äquivalenter Lösungen folgender Säuren			
			HCl	$^1/_2 H_2SO_4$	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
200 kg	0·005 g Äquiv.	$NaOH$	23·4 ccm	22·4 ccm	16·8 ccm	13·0 ccm
100 „	0·01 „	„	23·3 „	20·7 „	15·9 „	12·5 „
50 „	0·02 „	„	22·6 „	18·6 „	14·5 „	12·8 „
20 „	0·05 „	„	22·4 „	16·6 „	13·3 „	12·0 „
10 „	0·1 „	„	22·0 „	15·3 „	12·8 „	11·7 „

Ausdehnungen bei der Neutralisation von Säurelösung mit Natronlauge bei 19·935° (Temperatur des Wasserbades) für 0·01- und 0.1-normale Lösungen aus meinen Volumenbestimmungen mittels des Pyknometers und bei 20·0° für 0·5- und 1·0-normale Lösungen nach Ruppin[1]) und Ostwald[2]).

Gewicht und Konzentration der Natronlauge	+ gleichen Gewichtsmengen äquivalenter Lösungen folgender Säuren					
	HCl	HNO_3	HBr	$^1/_2H_2SO_4$	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
100 kg 0·01 $NaOH$	—	22·0	21·7	—	15·6	13·2
10 „ 0·1 „	21·2	21·3	21·3	14·5	12·9	11·0
2 „ 0·5 „	19·8	20·1	—	11·7	—	9·3
1 „ 1·0 „	19·2	19·8	19.3	11·5	10·3	9·3

Man sieht, dass die Volumenänderungen bei der Neutralisation von Natronlauge mit den starken, fast vollständig dissociierten Säuren sich nur wenig mit steigender Verdünnung ändern, dieselben wachsen von der Konzentration n_v 1·0 bis 0·005 um ca. 20%, dagegen wachsen sie bei schwachen Säuren viel erheblicher, für Schwefelsäure um 90%, für Monochloressigsäure um 60%, für Essigsäure um 50%, um höchstwahrscheinlich bei äussersten, fürs erste dem Versuch unzugänglichen Verdünnungen bei allen Säuren denselben Grenzwert, ca. 23 ccm, zu erreichen. Über die Abhängigkeit der Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Konzentration und Temperatur siehe meine auf Seite 139 folgende Mitteilung.

[1]) l. c. [2]) l. c.

Spezifische Wärme der Gase.

Von

H. Petrini.

Die Theorie der vollkommenen Gase ist durch die Arbeiten von Clausius, Maxwell, Boltzmann u. a. beinahe vollständig ausgearbeitet, indem fast alle auf das Gas bezüglichen Quantitäten theoretisch bestimmt werden können. Jedoch macht hierbei die spezifische Wärme insofern eine Ausnahme, als man freilich beweisen kann, dass sie eine Funktion der blossen Temperatur ist, aber diese Funktion selbst hat man bis jetzt nicht theoretisch ermitteln können.

Für einatomige Gase ist diese Funktion als eine Konstante aufgewiesen worden, wenn die Moleküle als glatte Kugeln aufgefasst werden, und zwar ist das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Drucke (c_p) und bei konstantem Volumen (c_v) gleich $1\,{}^2/_3$, d. h.[1])

$$\frac{c_p}{c_v} = 1\,{}^2/_3. \tag{1}$$

Um dieses Verhältnis auch für andere Gase zu bestimmen, hat man[2]) versucht anzunehmen, es verhalten sich die Moleküle wie feste Körper, welche nicht kugelförmig sind, und dabei gefunden, dass die lebendige Kraft der inneren Bewegung (Rotation) der Moleküle gleich der lebendigen Kraft ihrer fortschreitenden Bewegung sein muss, welches Resultat jedoch mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Dass dieses Resultat in seiner Allgemeinheit nicht richtig ist, ist durch eine Reihe von weiteren Untersuchungen von Boltzmann[3]), Watson[4]) und Maxwell[5]) dargelegt.

---

[1]) Vgl. R. Clausius, Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. Pogg. Ann. **100,** 1857. Abgedruckt in R. Clausius: Die mechanische Wärmetheorie III, S. 36 (1889), Gleich. 9, woraus sich für $K = U$ die Beziehung $\frac{C_p}{C_v} = 1\,{}^2/_3$ ergiebt.

[2]) Vergl. J. C. Maxwell, Illustrations of the Dynamical Theory of Gases: Phil. Mag. 1860. Abgedruckt in J. C. Maxwell: Scientific Papers I, 408—409. Siehe auch L. Boltzmann, Berl. Ber. 1883. S. 1395—1408.

[3]) Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen: Wien. Ber. **63,** 397—418. 1871.

[4]) A treatise on the kinetic theory of gases: Oxford Clarendon Press 1876.

[5]) On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies: (Nature vol. **11**) Sc. Pap. I, 431—433.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist von Boltzmann zusammengefasst und auf die Bestimmung von $\frac{c_p}{c_v}$ angewendet worden.

Das Molekül wird von Watson und Maxwell als ein System aufgefasst, das eine beliebige Zahl m Beweglichkeitsarten („Degrees of freedom") hat. Das Boltzmannsche Gesetz bezüglich mehratomige Gase lautet dann nach Boltzmann[1]): „Die Wärmemenge w, welche zur Erhöhung der lebendigen Kraft der progressiven Bewegung der Moleküle eines aus gleich beschaffenen Molekülen bestehenden Gases erforderlich ist, verhält sich zu der auf Erhöhung der gesamten lebendigen Kraft der Moleküle verwendeten Wärme, wie $3:m$", d. h. wenn die letztere Wärme mit L bezeichnet wird:

$$\frac{w}{L} = \frac{3}{m}. \tag{2}$$

Bezeichnet ferner U diejenige Wärmemenge, welche auf Leistung innerer Arbeit derjenigen Kräfte, welche die Bestandteile der Moleküle zusammenhalten, verwendet wird, so setzt Boltzmann

$$\frac{U}{L} = k \tag{3}$$

und findet

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{m(1+k)}. \tag{4}$$

Diese Formel wird von Boltzmann in der Weise auf die Erfahrung angewendet, dass er die Moleküle als starr voraussetzt, woraus $k=0$ folgt, und dieselben als Kugeln, nicht kugelförmige Rotationskörper, oder nicht Rotationskörper betrachtet. Hieraus ergiebt sich für die verschiedenen Fälle $m = 3, = 5, = 6$, welches für $\frac{c_p}{c_v}$ die Werte

$$1\,{}^2/_3,\ 1\,{}^2/_5 \text{ bezw. } 1\,{}^1/_3$$

giebt, welche in der That für einige Gase mit der Erfahrung übereinstimmen.

Ein ganz anderes sehr kompliziertes Gesetz leitet Roiti aus der Theorie der Schallgeschwindigkeit her[2]), welches mit den von Masson beobachteten Werten für zwei- und dreiatomige Gase ebenso wie mit dem von Kundt und Warburg gefundenen Wert für Quecksilber gut

---

[1]) Über die Natur der Gasmoleküle: Wien. Ber. (2) **74**, 555—560. 1876.

[2]) Attonio Roiti: Sulla propagazione del suono nella odierna teoria degli aeriformi: Atti della R. Accad. dei Lincei 1876—77, Ser. 3, Memorie. Vol. 1, Disp. 2, Roma 1877, S. 762—777.

übereinstimmt. Die Boltzmannsche Anwendung der Formel (4) ändert er in der Weise ab, dass er die Atome in dem Moleküle nicht fest verbunden ansieht, sondern betrachtet die Beweglichkeit der Atome, welche als materielle Punkte oder kleine Kugeln aufgefasst werden, durch die Unveränderlichkeit der Abstände einiger von ihnen beschränkt. In dieser Weise wird $m = 3$ für einatomige und $= 5$ für zweiatomige Gase. Für dreiatomige Gase wird es mit der Erfahrung mehr übereinstimmend $m = 7$ statt wie Boltzmann $m = 6$ zu setzen, und diese Zahl erhält man, wenn man z. B. für Wasser annimmt, dass die Wasserstoffatome sich in Kugelflächen bewegen, welche um das Sauerstoffatom beschrieben sind. Das Sauerstoffatom hat 3 Beweglichkeitsarten und jedes Wasserstoffatom zwei, welches $m = 7$ giebt. Die kleine Abweichung des berechneten Wertes von $\frac{c_p}{c_v}$ von dem beobachteten schreibt er der Quantität k zu, welche er ein wenig von Null verschieden annimmt. Für mehr komplizierte Gase glaubt er, dass der chemische Aufbau derselben und die empirischen Bestimmungen von m darüber Auskunft geben können, welche Atome in dem Moleküle miteinander unveränderlich verbunden oder gegeneinander beschränkt beweglich sind.

Von diesen Betrachtungen Roitis ausgehend nimmt Violi[1]) allgemein an, dass bei einem Moleküle, welches aus n Atomen besteht, ein Atom als frei beweglich anzusehen ist und die übrigen mit ihm derart verbunden, dass sie sich in Kugelflächen bewegen, welche um das erste Atom beschrieben sind. Es wird dann

$$m = 3 + 2(n - 1) = 2n + 1. \tag{5}$$

Dagegen setzt Violi nicht $k = 0$, sondern wählt k derart, dass

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{4}{5n}$$

wird, eine Formel, die nur für zwei- und dreiatomige Gase stimmt, nicht aber für einatomige oder mehratomige.

Um eine Formel zu bekommen, welche für eine grössere Anzahl von Gasen gültig ist, habe ich die bekannten Data in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst; sie sind grösstenteils aus den neu erschienenen Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein, Berlin 1894, geholt und mit einem * versehen. Die übrigen Zahlen sind berechnet. Aus der Formel

$$C_p - C_v = 1{\cdot}98, \tag{6}$$

[1]) Beziehungen einiger Eigenschaften der Gase zu ihrem Verhältnis der spezifischen Wärmen: Nuovo Cimento (3) **14**, 183—184. 207—214; Beibl. **9**, 26. 1884.

wo C_p und C_v die Wärmekapazitäten eines g-Moleküls des Gases bezeichnen, erhält man nämlich, wenn A das Molekulargewicht bezeichnet,

$$\left.\begin{aligned} C_v &= \frac{1{\cdot}98}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \\ c_v &= \frac{C_v}{A} \\ c_p &= c_v + \frac{1{\cdot}98}{A} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wenn $\frac{c_p}{c_v}$ bekannt ist, und

$$\left.\begin{aligned} c_v &= c_p - \frac{1{\cdot}98}{A} \\ C_v &= A c_v \\ \frac{c_p}{c_v} &= 1 + \frac{1{\cdot}98}{C_v} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wenn c_p bekannt ist. Einige Werte sind aus den Arbeiten von Zeuner[1]) und Nernst[2]) geholt, nämlich diejenigen in diesen Arbeiten erwähnten Werte, welche nicht in den Landoltschen Tabellen zu finden sind; ausserdem sind die von Roiti erwähnten Massonschen Zahlen hinzugefügt.

Wenn man in der Formel (5) von Roiti-Violi

$$k = 0 \tag{9}$$

oder allgemeiner in der Boltzmannschen Formel (4)

$$\frac{1}{m(1+k)} = \frac{1}{2n+1} \tag{9*}$$

setzt, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} &= 1 + \frac{2}{2n+1} \\ \bar{C}_v &= (2n+1)\,0.99 \\ \bar{c}_v &= \frac{C_v}{A} \\ \bar{c}_p &= c_v + \frac{1{\cdot}98}{A}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Anmerkung: Es könnte freilich angemessen sein anzunehmen, dass sich die Atome in Kugelflächen bewegen, welche um den Schwerpunkt

---

[1]) Technische Thermodynamik I, 121. 1887.

[2]) Theoretische Chemie S. 178. 1893.

des Moleküls beschrieben sind, aber die nach der dabei erhaltenen Formel

$$m = 2n + 1 \qquad n \leq 2$$
$$m = 2n \qquad n > 2$$

berechneten Werte stimmen, wenn $k = 0$ gesetzt wird, schlechter mit den empirischen Daten als die nach (10) berechneten.

Wenn man die aus (10) berechneten Zahlen mit den beobachteten vergleicht, findet man eine bemerkenswerte Übereinstimmung, wenn man bedenkt, dass Abweichungen von dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze vorhanden sein können, ebenso wie Dissociation und anormale Dampfdichten. So ergiebt sich eine vollständige Übereinstimmung für das einatomige Quecksilber (Hg). Die zweiatomigen H_2, N_2, O_2, CO, NO, HCl, HBr, HJ verhalten sich ebenso regelmässig, obschon die Bestimmungen von HBr beträchtlich schwanken. Dagegen machen die Halogene Cl_2, Br_2, J_2, ClJ eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, während sie eine Übereinstimmung unter sich aufweisen, und zwar ist der gemeinsame Wert von $\frac{c_p}{c_v}$, als Mittelwert aller Bestimmungen berechnet,

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}307. \tag{11}$$

Wenden wir uns zu den dreiatomigen Gasen, so finden wir für H_2O eine grosse Übereinstimmung der Zahlen miteinander, wenn wir die beträchtlich abweichenden Bestimmungen von Jäger und Gray nicht berücksichtigen. Der Mittelwert von $\frac{c_p}{c_v}$ ist 1·282 oder fast identisch gleich dem nach Formel (10) berechneten, welcher gleich 1·286 ist. Die Bestimmungen von H_2S, CO_2 und N_2O schwanken sehr beträchtlich, doch sind die Mittelwerte von $\frac{c_p}{c_v}$: 1·294, 1·291 und 1·270 sehr gut mit dem berechneten Werte übereinstimmend. Die von Berthelot und Ogier ausgeführten Bestimmungen über Untersalpetersäure zeigen so grosse Abweichungen unter sich und mit den Bestimmungen von Natanson auf, dass wir dieselben ausser acht lassen; auch ist die Dissociation nicht berücksichtigt [1]. Dagegen weisen die unter Berücksichtigung der Dissociation vorgenommenen Bestimmungen von Natanson für N_2O_4 und NO_2 eine ziemlich gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte. Dass die Bestimmung des zur Hälfte dissociierten Körpers nicht mit dem berechneten Werte weniger übereinstimmt, ist nicht

[1] Vergl. Swart, Diese Zeitschr. 7, 120. 1891.

auffallend, da ein teilweise dissociierter Körper den Gasgesetzen nicht gehorcht; jedoch zeigen sowohl der aus der Beobachtung berechnete Wert von c_p als der aus der Formel (10) berechnete theoretische die nämliche Eigentümlichkeit auf, dass c_p bei fortgehender Dissociation erst sinkt um dann weiter zu steigen; für eine gewisse Dissociation giebt es also ein Minimum von c_p. Die ungemein grossen Werte, welche Berthelot und Ogier für c_p gefunden haben, sind grösstenteils auf die Rechnung der Dissociationswärme zu schreiben.

Bisher ist mit Ausnahme der Halogene die Übereinstimmung sehr gut gewesen. Wir kommen jetzt zur Betrachtung einer Reihe von Körpern, deren Übereinstimmung nur angenähert ist oder sich gar nicht vorfindet.

Die Abweichung von SO_2 ist freilich nicht gross, aber die verschiedenen Bestimmungen stehen miteinander so gut im Einklang, dass man nur behaupten kann, dass SO_2 dem Gesetze (10) angenähert folgt. Eine sorgfältige Untersuchung dieses Gases ist zu empfehlen, um zu untersuchen, ob hier ein konstanter Fehler bei der Bestimmung vorliegt. Schwefelkohlenstoff CS_2 verhält sich, als ob es fünfatomig wäre; auch hier stimmen die verschiedenen Beobachtungen ziemlich gut miteinander überein. Der Phosphor verhält sich wie fünf- statt vieratomig; da aber nur eine Beobachtung vorliegt, kann nicht entschieden werden, ob diese Abweichung der Unsicherheit der Beobachtung zuzuschreiben ist oder nicht.

Eine besondere Gruppe bilden NH_3, CH_4 und C_2H_4 [1]. Diese Gase verhalten sich, als ob sie eine kleinere Anzahl Atome enthielten als die wirkliche, und zwar verhalten sich NH_3 und CH_4 wie dreiatomige Gase, C_2H_4 wie vieratomig. Die Mittelwerte von $\frac{c_p}{c_v}$ sind nämlich:

1·293, 1·290 und 1·218 also angenähert gleich
1·286, 1·286 und 1·222.

Die Stoffe PCl_3, $AsCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ verhalten sich, als ob ihre Moleküle die doppelte Atomzahl besässen. Die Stoffe $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 stimmen untereinander überein, aber sie weisen eine beträchtliche Abweichung von dem normalen Verhalten auf. Der von Nernst angeführte Wert für $CHCl_3$ stimmt doch mit dem theoretischen Werte sehr gut überein. Die Abweichung von $C_2H_4Cl_2$ ist von der-

[1] Diese Abweichung erklärt vielleicht, weshalb Violi in so eigentümlicher Weise die Formel von Roiti abgeändert hat, denn die von ihm untersuchten Gase sind Hg, einige zwei- und drei-atomige Gase und Äthylen.

selben Grössenordnung wie die der vorigen Stoffe, aber die Bestimmung von $\frac{c_p}{c_v}$ für $C_2H_3Cl_3$ ist so ausserordentlich abweichend, dass grosses Bedenken hinsichtlich ihrer nur angenäherten Richtigkeit erhoben werden kann, sofern hier nicht eine beträchtliche Dissociation vorliegt.

Die übrigen Gase dagegen weisen eine fast vollständige Übereinstimmung auf, wie CH_3Cl, CH_4O, C_2H_4O, C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_6O (Methyläther), C_2H_5CN, C_3H_6O, C_6H_6, $C_3H_8O_2$, $C_4H_8O_2$, $C_4H_{10}S$ und $C_{10}H_{16}$. Eine ganz vollständige Übereinstimmung findet sich auch bei den zwei rückbleibenden, Alkohol (C_2H_6O) und Äther ($C_4H_{10}O$), wenn man nur die direkten Bestimmungen von c_p, nicht aber diejenigen von $\frac{c_p}{c_v}$ in Betracht zieht. Wie ungenau die letzteren sind, zeigen die bezüglichen Zahlen für Äther.

Die Übereinstimmung des Terpentinöls ist wegen der grossen Atomzahl dieses Stoffes freilich nur scheinbar, welches man an den Zahlenwerten für c_p findet. Die Übereinstimmung kann jedoch wie diejenige des Phosphors als eine angenäherte betrachtet werden.

Wir können also folgenden Satz aussprechen:

Für Gase gilt im allgemeinen das Gesetz

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{2n+1} \tag{12}$$

mit folgenden Ausnahmen:

a. Schwefelkohlenstoff und, in weniger ausgeprägter Weise, schweflige Säure, welche zu kleinen Wert von $\frac{c_p}{c_v}$ aufweisen; ob Phosphor und Terpentinöl wirklich abweichen, kann wegen der Unsicherheit der Bestimmungen nicht entschieden werden.

b. Ammoniak, Methan und Äthylen, für welche $\frac{c_p}{c_v}$ zu gross ist;

c. Stoffe, welche mehr als ein Atom Chlor, Brom oder Jod enthalten; hier ist $\frac{c_p}{c_v}$ zu klein.

Nimmt man für die Gruppe c. an, es seien die Halogenatome im Moleküle frei, so wird für Cl_2, Br_2, J_2 und ClJ $m = 6$, $k = 0$ (vergl. S. 98) und folglich nach (4)

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}333, \text{ statt nach (11)} = 1{\cdot}307,$$

also eine angenäherte Übereinstimmung. Für die übrigen hierher ge-

hörigen Stoffe erhält man, wenn die Halogenatome nicht nur frei, sondern auch als zweiatomig angesehen werden, eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den Mittelwerten der beobachteten Zahlen und den nach dieser — vollkommen empirischen — Regel berechneten Werten, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	PCl_3	$AsCl_3$	$SiCl_4$	$TiCl_4$	$SnCl_4$	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	$C_2H_4Cl_2$
beob.	1·119	1·108	1·097	1·087	1·089	1·117 [1]	1·119	1·083
ber.	1·111			1·095		1·100	1·118	1·087

Die Erklärung der Abweichungen von der allgemeinen Regel kann nicht gefunden werden ohne eine eingehende Untersuchung der abweichenden Stoffe hinsichtlich Dampfdichte und Dissociation im Vereine mit neuen genaueren Bestimmungen von $\frac{c_p}{c_v}$ oder von c_p. Die Abweichung des Schwefelkohlenstoffes wird vielleicht durch Polymerisation und diejenige der Halogenverbindungen durch Dissociation erklärt werden können. So ist z. B. die Dissociation des Joddampfes, des Chlorsiliciums und anderer Halogenverbindungen aufgewiesen worden [2]). Was endlich Ammoniak, Methan und Äthylen betrifft, so kann gegenwärtig nichts anders gesagt werden, als dass die nach Formel (10) berechneten Werte ihrer spezifischen Wärme die grössten aller untersuchten Stoffe mit Ausnahme von Wasserstoff sind, und vielleicht kann dieser Umstand etwas auf die Genauigkeit der Bestimmungen einwirken. Übrigens sind diese Gase permanente und vielleicht schwer rein zu bekommen, wie aus den Anmerkungen in der Tabelle wenigstens hinsichtlich des Äthylens zu schliessen ist. Über die Einwirkung der Temperatur siehe unten.

Der Einfluss der Temperatur ist bei ein-, zwei- und dreiatomigen Gasen kaum bemerkbar. Für H_2S scheint c_p mit steigender Temperatur zu sinken; da aber die Bestimmungen nach verschiedenen Methoden und von verschiedenen Beobachtern ausgeführt sind, kann man die Verschiedenheit der Zahlen nicht mit Sicherheit durch Einwirkung der Temperatur erklären. Wenn man bei CO_2 die verschiedenen Werte von c_p, welche von Wüllner, oder diejenigen, welche von Regnault beobachtet sind, untereinander vergleicht, ergiebt sich ein äusserst geringfügiger Zuwachs mit der Temperatur. Für N_2O gilt dasselbe bei den Bestimmungen von Wiedemann und in ein wenig mehr ausge-

[1]) Hierbei ist der von Nernst angeführte Wert nicht mit aufgenommen.

[2]) Vergl. Nernst a. a. O. S. 519 u. 523.

prägter Weise bei denjenigen von Wüllner. Wenn diese Änderungen nicht Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, können sie teils durch anormale Dampfdichte, teils durch geringfügige Dissociation erklärt werden. Bei NH_3, CH_4 und C_2H_4 ist dagegen die Zunahme von c_p mit der Temperatur sehr beträchtlich, und zwar nähern sich die Werte von c_p mit steigender Temperatur den berechneten Zahlen. Bei einigen Gasen von mehr komplizierter Zusammensetzung bemerkt man eine obschon nicht grosse Zunahme von c_p mit der Temperatur wie bei C_3H_6O, C_6H_6, $C_4H_8O_2$, $C_4H_{10}O$ (Wied.), während bei $C_3H_8O_2$ (Müller) eine Abnahme mit wachsender Temperatur stattzufinden scheint. Obgleich also die Abweichungen der Gase von der Gleichung (12) im allgemeinen innerhalb der Beobachtungsfehler fallen, so sind jedoch diese selbst so gross, dass man daraus nichts mit Sicherheit schliessen kann. Die Formeln (10) sind also nur als für die meisten Gase angenähert richtig mit Sicherheit aufgewiesen.

Anwendung. Betrachten wir die Formel als für die meisten Gase angenähert richtig, so können wir dieselbe anwenden, um den chemischen Gleichgewichtskoëffizienten zu bestimmen. Wenn nämlich ein chemischer Verlauf

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightarrow n_1' A_1' + n_2' A_2' + \cdots \tag{13}$$

geschieht, so ist nach dem Guldberg-Waageschen Gesetze[1])

$$\frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \cdots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdots} = K \tag{14}$$

wo $c_1, c_2 \ldots c_1' c_2' \ldots$ die Konzentrationen der verschiedenen bei der Reaktion zusammentretenden Stoffe bezeichnen, und K eine Funktion der blossen Temperatur ist. Wenn q die „Wärmetönung" oder die bei der Reaktion von links nach rechts frei werdende Energie bezeichnet, so ist[2])

$$q = - RT^2 \frac{dlK}{dT}, \tag{15}$$

wo R die sogenannte Gaskonstante 1·98 ist.

Wenn C_v und C_v' die Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe bezeichnen, so ist[3])

$$\frac{dq}{dT} = C_v - C_v'. \tag{16}$$

[1]) Vergl. Nernst, a. a. O. S. 348.

[2]) Vergl. Nernst, S. 461 und 513, wo q die absorbierte Energie bezeichnet, weshalb das Vorzeichen im Text geändert worden ist.

[3]) Vergl. Nernst, S. 467.

Ferner ist

$$C_v = \Sigma n_v C_{vv} (2) \tag{17}$$

wo C_{vv} die Wärmekapazität eines g-Moleküls des Stoffes A_v ist. Nach der Formel (10) ist, wenn $\bar{n}_v$ die Atomzahl des Moleküls bezeichnet,

$$C_{vv} = (2\bar{n}_v + 1)\frac{R}{2} \tag{10*}$$

$$C_v = \Sigma n_v (2\bar{n}_v + 1)\frac{R}{2},$$

oder wenn N die Zahl der zusammentretenden Moleküle und n die Gesamtzahl deren Atome ist,

$$\left.\begin{aligned} N &= \Sigma n_v \\ C_v &= \frac{R}{2}(\Sigma 2 n_v \bar{n}_v + N) = \frac{R}{2}(2n + N) \end{aligned}\right\} \tag{17*}$$

mit einer ähnlichen Formel für C_v'.

Aus (16) erhält man durch Integration

$$q = q_0 + (C_v - C_v')\,T = q_0 + \frac{R}{2}(N - N')\,T \tag{16:1}$$

und aus (15)

$$K = B\,T^{\frac{1}{R}(C'_v - C_v)}\,e^{\frac{q_0}{RT}} \tag{18}$$

wo q_0 und B willkürliche Konstanten sind, und zwar ist q_0 der Wert von q für $T = 0$; der Wert von B beruht auf den anfänglichen Mischungsverhältnissen der verschiedenen Stoffe.

Da wir hier nur mit Gasen zu thun haben, werden wir die Formel (14) etwas anders schreiben. Es ist

$$p_v = R c_v T \tag{19}$$

wo p_v der Partialdruck des Stoffes A_v ist, und folglich ist

$$K = \frac{p_1^{n_1'} p_2^{n_2'} \cdots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \cdots}(RT)^{N - N'}. \tag{19:1}$$

Setzt man [1])

$$\bar{K} = \frac{p_1^{n_1'} p_2^{n_2'} \cdots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \cdots} \tag{20}$$

so erhält man nach (18)

$$\bar{K} = \bar{B}\,T^{\gamma} e^{\frac{q_0}{RT}}$$

[1]) Vergl. Nernst, a. a. O. S. 348.

wo $\overline{B}$ eine Konstante und

$$\gamma = \frac{1}{R}(C'_v - C_v) + N' - N$$

ist. Nach (17*) wird also

$$\gamma = {}^3/_2 (N' - N)$$

$$\overline{K} = \overline{B}\, T^{{}^3/_2 (N' - N)}\, e^{\frac{q_0}{RT}}. \tag{21}$$

Bei dem Dissociationsvorgange

$$A \rightarrow n_1' A_1' + n_2' A_2' + \cdots$$

ist $N = 1$. Setzt man die Dissociationswärme bei dem absoluten Nullpunkte gleich w_0, so ist

$$w_0 = -q_0$$

$$\overline{K} = \overline{B}\, T^{{}^3/_2 (N' - 1)}\, e^{-\frac{w_0}{RT}}. \tag{22}$$

Wir wollen die Formel (22) auf den Vorgang

$$A \rightarrow 2A'$$

anwenden. Ist γ der Zersetzungsgrad, so findet man leicht[1])

$$\frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} = \frac{1}{4P}\overline{K} \tag{23}$$

wo P der Gesamtdruck ist, und folglich

$$\gamma = \left[1 + \frac{4P}{\overline{B}}\, T^{-{}^3/_2}\, e^{\frac{w_0}{RT}}\right]^{-{}^1/_2}. \tag{24}$$

Die entsprechende Formel von Boltzmann[2]) enthält T^{-1} statt $T^{-{}^3/_2}$, weil Boltzmann die Annahme macht, dass die Dissociationswärme $(-q)$ von der Temperatur unabhängig ist, welches nur in dem Falle $C' = C$ berechtigt ist. Wir wollen die Formel (24) auf dieselben Untersuchungen prüfen, wie Boltzmann gethan hat, und die nach unserer Formel (24) berechneten Werte sind mit denjenigen von Deville und Troost beobachteten und denjenigen von Boltzmann berechneten[3]) in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Vergl. Nernst, a. a. O. S. 352. Siehe auch unten Gleichung (37) und (38), wo $x = W_0 \gamma$ ist.

[2]) Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann: Wied. Ann. **22**, 65, Gleich. (50), wo q dieselbe Bedeutung wie γ hat.

[3]) a. a. O. S. 67.

Bei der Berechnung haben wir

$$l\frac{\bar{B}}{4P} = 4{\cdot}7218182$$

und

$$\frac{w_0}{R}\, le = 2966$$

gesetzt, während Boltzmann

$$l\frac{\bar{B}}{4P} = 6{\cdot}294525$$

und

$$\frac{w_0}{R}\, le = 3080$$

hat.

Temp.	26·7°	35·4	39·8	49·6	60·2	70·0	80·6	90·0	100·1	111·3	121·5	135·0
100γ beob.	19·96	25·65	29·23	40·04	52·84	65·57	76·61	84.83	89·23	92·67	96·23	98·69
100γ ber. nach (24)	18·31	25·39	29·61	40·42	53·49	65·57	76·76	84·29	90·00	94·01	96·23	97·93
Diff.	−1·65	+0·46	+0·48	+0·38	+0·65	0·00	+0·15	−0·54	+0·77	+1·34	0·00	−0·77
100γ ber. von B.	18·10	25·17	29·40	40·26	53·47	65·57	76·82	84·41	90·07	94·41	96·28	97·96
Diff.	−1·86	−0·48	0·17	0·22	0·63	0·00	0·21	−0·42	0·84	1·74	0·05	−0·73

Aus der Tabelle ersieht man, dass in diesem Falle beide Berechnungsmethoden ebenso gut mit der Beobachtung stimmen. Da bei den Bestimmungen von Deville und Troost

$$P = 755{\cdot}5 \text{ mm}$$

war, so folgt

$$l\bar{B} = 6{\cdot}2021127$$

$$\bar{B} = 10^{\cdot 6}1{\cdot}592622.$$

Wenn wir diese Werte von $\bar{B}$ und $\frac{w_0}{R}$ zur Kontrollberechnung bei den Beobachtungen Alexander Naumanns anwenden, ergiebt sich, dass wir auch dann angenähert die Boltzmannschen Zahlen bekommen, was aus folgenden zwei willkürlich herausgegriffenen Reihen ersichtlich wird.

Temp.	Druck	100γ beob.	100γ beob. v. B.	100γ ber. n. (24)
— 6°	125·5 mm	5·6	10·1	10·3
+ 22·5	101	39·0	39·0	39·4

Für Joddampf wird C_v' angenähert gleich C_v, wodurch unsere Formel mit der Boltzmannschen in diesem Falle identisch wird. Die berechneten Werte zeigen eine fast vollständige Übereinstimmung mit den von Fr. Meier und J. M. Crafts beobachteten.

Die Dissociationswärme bei dem absoluten Nullpunkte wird

$w_0 = 13522$ für ein g-Molekül Untersalpetersäure und

$w_0 = 28722$ „ „ „ Joddampf

oder für 1 g berechnet $\frac{w_0}{A} = 147$ bezw. $= 113$.

Es wäre von Interesse, eine grosse Anzahl von Bestimmungen der Konstante w_0 zu haben, um daraus auf die Natur der inneren Kräfte der Atome schliessen zu können.

Unsere Formel (9*) ist nicht notwendig mit der Anschauungsweise Roitis verknüpft, da diese Gleichung erfüllt sein kann, ohne dass $k = 0$ zu sein braucht. Wir wollen jetzt zusehen, welche Eigenschaft der Bewegung der Atome unserer damit identischen Formel (12) entspricht.

Es sei w die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle eines g-Moleküls, Γ' die lebendige Kraft der inneren Bewegung der Atome in dem Moleküle und U' die Arbeit, welche von den Atomkräften bei der Verbindung der Atome zu einem Moleküle geleistet wird. Bei der Reaktion

$$nA \rightarrow A'$$

welche wir bei konstanter Temperatur vorgehend denken, wird nach dem Energieprinzipe, wenn A einatomig angenommen wird,

$$nL = L + \Gamma' - U' + q$$

da bei konstanter Temperatur die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle aller Gase dieselbe ist [1]). Ferner ist [2])

$$L = {}^3/_2 RT \tag{25}$$

und nach (16:1)

$$q = q_0 + \frac{R}{2}(n-1)T$$

folglich

$$\Gamma' - U' + q_0 = (n-1)RT. \tag{26}$$

Setzt man

$$\Gamma' - U' + q_0 = H' \tag{27}$$

---

[1]) Maxwell, Sc. Pap. I, S. 408.

[2]) Vergl. Clausius, a. a. O. S. 33 Gl. (5).

so ist H' nichts anders als die innere Energie der Moleküle eines g-Moleküls der Verbindung. und

$$H' = (n-1)RT. \tag{26*}$$

Diese Formel kann etwas anders geschrieben werden. Es ist

$$Pv = RT$$

wo P der anfängliche Druck und v das Volumen eines g-Moleküls ist. Aus (26*) erhält man dann

$$H' = (n-1)Pv = P(V-V') \tag{28}$$

wo $V = nv$ und $V' = v$ die Volumina der beiden unter dem Drucke P gehaltenen Gase bezeichnen.

Wie dieses Resultat auf eine beliebige Reaktion

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightarrow n_1' A_1' + n_2' A_2' + \cdots$$

erweitert werden kann, ist leicht ersichtlich. Man findet

$$NL + \Sigma n_\nu (\Gamma_\nu - U_\nu) = N'L + \Sigma n'_\nu (\Gamma'_\nu - U'_\nu) + q$$

$$q = q_0 + \frac{R}{2}(N-N')T$$

folglich

$$q_0 + \Sigma n'_\nu (\Gamma'_\nu - U'_\nu) - \Sigma n_\nu (\Gamma_\nu - U_\nu) = (N-N')RT. \tag{26:1}$$

Da aber die Wärmetönung bei dem absoluten Nullpunkte nur von der Arbeitsleistung der Atomkräfte herrühren kann, so ist

$$q_0 = \Sigma n'_\nu q'_{0\nu} - \Sigma n_\nu q_{0\nu} \tag{29}$$

wo $q_{0\nu}$ bezw. $q'_{0\nu}$ die maximale Arbeit, welche die Atomkräfte des Stoffes A_ν bezw. A'_ν leisten können. Setzt man die innere Energie eines g-Moleküls

$$\Gamma_\nu - U_\nu + q_{0\nu} = H_\nu \quad (2) \tag{27:1}$$

und

$$H = \Sigma H_\nu \quad (2) \tag{30}$$

so erhält man

$$H' - H = (N-N')RT \tag{31}$$

oder

$$H' - H = P(V-V'). \tag{32}$$

Nennt man PV die äussere Energie und die Summe E der inneren Energie der Moleküle und der äusseren Energie die latente Energie, so ist

$$E = H + PV (2) \tag{33}$$

und folglich

$$E = E' \tag{34}$$

d. h. die latente Energie der beiden reagierenden Gase ist bei demselben Drucke die nämliche.

Dieser Satz ist ohne irgend welche spezielle Hypothese hinsichtlich der Natur der Atome und Moleküle aus den empirisch bestimmten Werten von c_p oder $\frac{c_p}{c_v}$ hergeleitet und hat also nur empirische Gültigkeit[1]).

Die Zustandsgleichung eines aus den beiden reagierenden Komplexen bestehenden Gases kann folgendermassen hergeleitet werden:

Es seien w_ν und w'_ν die Anzahl g-Moleküle der Gase A_ν und A'_ν, $w_{0\nu}$ und $w'_{0\nu}$ die anfänglichen Werte von w_ν und w'_ν und x die Anzahl der umgesetzten g-Moleküle der Komplexe, dann ist

$$\left.\begin{aligned} w_\nu &= w_{0\nu} - n_\nu x \\ w'_\nu &= w'_{0\nu} + n'_\nu x. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Nach (18) ist

$$K = \frac{\Pi c'_\nu{}^{n'_\nu}}{\Pi c_\nu{}^{n_\nu}} = B\,T^{1/2(N'-N)} e^{\frac{q_0}{RT}}.$$

Ferner ist

$$c_\nu = \frac{w_\nu}{V} \tag{36}$$

folglich

$$\frac{\Pi(w'_{0\nu} + n'_\nu x)^{n'_\nu}}{\Pi(w_{0\nu} - n_\nu x)^{n_\nu}} = B\,(T^{1/2} V)^{N'-N} e^{\frac{q_0}{RT}} \tag{37}$$

oder

$$\frac{\Pi\left(1 + \frac{n'_\nu x}{w'_{0\nu}}\right)^{n'_\nu}}{\Pi\left(1 - \frac{n_\nu x}{w_{0\nu}}\right)^{n_\nu}} = \left(\frac{T^{1/2} V}{T_0{}^{1/2} V_0}\right)^{N'-N} e^{\frac{q_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \tag{37*}$$

wo V_0 und T_0 das anfängliche Volumen bezw. Temperatur ist.

Ist P der Gesamtdruck, so ist

$$\left.\begin{aligned} PV &= [W_0 + (N' - N)x]\,RT \\ W_0 &= \Sigma w_{0\nu} + \Sigma w'_{0\nu}. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Die Gleichungen (37) oder (37*) und (38) bilden die Zustandsgleichungen des Gasgemisches.

---

[1]) Umgekehrt kann man aus dem Satze (Gl. 34) rückwärts die Formel (16 : 1) herleiten, woraus man mit Hinzuziehung von (1) die Formel (10*) findet.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Namen der Gase	Zusammensetzung	Atomzahl n	Molekulargewicht A	$\frac{c_p}{c_v}$	$1+\frac{2}{2n+1}$	$C_v = Ac_v$	$(2n+1)\,0.99$	c_v	$\frac{2n+1}{A}\,0.99$	c_p	$\frac{2n+1}{A}\,0.99$	Temperatur	Beobachter	Anmerkung
Quecksilber	Hg	1	200	1·666 *	1·667	2·97	2·97	0·0149	0·015	0·0248	0·025	275—356°	Kundt u. Warburg	
Wasserstoff	H_2	2	2	1·41 *	1·40	4·83	4·95	2·41	2·48	3·40	3·47		Cazin	
				1·3852 *		5·14		2·57		3·56			Röntgen	unsicher
				1·41		4·83		2·41		3·3996 *		—28 ~ 9	Regnault	
				1·41		4·82		2·42		3·410 *		21 ~ 100	Wiedemann	
				1·41		4·82		2·42		3·4090 *		12 ~ 198	Regnault	
				1·401 *		4·94		2·47		3·46			Masson	
Stickstoff	N_2		28	1·41 *		4·83		0·173	0·177	0·243	0·249		Cazin	
				1·408 *		4·85		0·173		0·2438 *		0 ~ 200	Regnault	
				1·401 *		4·94		0·177		0·249			Masson	ber.
Sauerstoff	O_2		32	1·41 *		4·83		0·151	0·155	0·213	0·217		Cazin	
				1·4025 *		4·92		0·154		0·216		16 ~ 20	Müller	
				1·398		4·98		0·156		0·21751*		13 ~ 207	Regnault	
				1·401 *		4·94		0·154		0·216			Masson	
Kohlenoxyd	CO		28	1·40320*		4·91		0·175	0·177	0·246	0·248	0	Wüllner	
				1·39465*		5·02		0·179		0·250		100	Wüllner	
				1·41 *		4·83		0·173		0·243			Cazin	
				1·409 *		4·84		0·173		0·243			Masson	
Stickoxyd	NO		30	1·40		4·97		0·166	0·165	0·23173*	0·231	13 ~ 172	Regnault	
				1·390 *		5·08		0·169		0·235			Masson	
Chlorwasserstoff	HCl		36·4	1·3980 *		4·97		0·137	0·136	0·191	0·190	19—41	Müller	
				1·389 *		5·09		0·140		0·194		20	Strecker	
				1·400 *		4·95		0·136		0·190		100	Strecker	
				1·389		5·09		0·140		0·1940 *		13 ~ 100	Strecker	
				1·41		4·82		0·133		0·1867 *		22 ~ 214	Regnault	
				1·392 *		5·05		0·139		0·193			Masson	
Bromwasserstoff	HBr		80·8	1·3647 *		5·43		0·0672	0·061	0·0917	0·086	10 ~ 38	Müller	
				1·422 *		4·69		0·0580		0·0825		20	Strecker	
				1·440 *		4·5		0·0557		0·0802		100	Strecker	
				1·43 *		4·65		0·0575		0·0820 *		11 ~ 100	Strecker	

Jodwasserstoff	HJ		12·75	1·397 *		4·99		0·0391	0·039	0·0546	0·055	20	Strecker	Keine Überein-stimmung
				1·396 *		5·0		0·0392		0·0547		100	Strecker	
				1·39		5·04		0·0395		0·0550 *		21~100	Strecker	
Chlor	Cl_2		70·7	1·323 *		6·13		0·087	0·070	0·115	0·098	20—340	Strecker	
				1·336 *		5·89		0·083		0·111		0	Martini	
				1·291		6·79		0·096		0·1241 *		13~202	Regnault	
				1·318		6·22		0·088		0·1155 *		16~543	Strecker	
Brom	Br_2		159·5	1·293 *		6·76		0·042	0·031	0·054	0·043	20—388	Strecker	„
				1·282		7·02		0·044		0·055518*		83~228	Regnault	„
				1·289		6·86		0·043		0·0553 *		19~388	Strecker	„
Jod	J_2		253	1·294 *		6·75		0·023	0·020	0·031	0·028	220~375	Strecker	„
				1·301		6·58		0·026		0·0336 *		206~377	Strecker	„
Chlorjod	ClJ		161·9	1·315 *		6·29		0·037	0·031	0·049	0·042	100	Strecker	„
				1·321 *		6·17		0·038		0·050		200	Strecker	„
				1·314		6·31		0·039		0·0512 *		100—203	Strecker	„
Wasserdampf	H_2O	3	18	1·270 *	1·286	7·33	6·93	0·407	0·385	0·517	0·495		Masson	
				1·274 *		7·23		0·402		0·512		78	Beyme	
				1·33 *		6·00		0·333		0·443		94	Jäger	
				1·277 *		7·15		0·397		0·507		103~104	De Lucchi	
				1·287 *		6·90		0·383		0·493		144~300	Cohen	
				1·41		4·84		0·269		0·3787 *		100~125	Gray	
				1·296		6·68		0·371		0·48051*		128~217	Regnault	
Schwefelwasserstoff	H_2S		34	1·2759 *		7·18		0·211	0·204	0·269	0·262	10~ 40	Müller	
				1·311		6·36		0·187		0·24514*		20~206	Regnault	
				1·258 *		7·71		0·227		0·285			Masson	
Kohlensäure	CO_2		44	1·291 *		6·81		0·155	0·158	0·200	0·203		Cazin	
				1·3052 *		6·49		0·148		0·193		19	Röntgen	
				1·292 *		6·78		0·154		0·199		20~ 25	De Lucchi	
				1·2653 *		7·09		0·161		0·206		9~ 34	Müller	
				1·31131*		6·39		0·145		0·190		0	Wüllner	
				1·28212*		7·02		0·160		0·205		100	Wüllner	
				1·324		6·12		0·139		0·18427*		—28~7	Regnault	

Namen der Gase	1. Zusammen-setzung	2. Atomzahl n	3. Molekular-gewicht A	4. $\frac{c_p}{c_v}$	5. $1+\frac{2}{2n+1}$	6. $C_v = Ac_v$	7. $(2n+1)0.99$	8. c_v	9. $\frac{2n+1}{A}0.99$	10. c_p	11. $\frac{2n+3}{A}0.99$	12. Temperatur	13. Beobachter	14. Anmerkung
Kohlensäure	CO_2	3	44	1·287	1·286	6·91	6·93	0·157	0·158	0·20246*	0·203	15~100	Regnault	
				1·262		7·57		0·172		0·21692*		11~214	Regnault	
				1·274 *		7·23		0·164		0·209			Masson	
Stickoxydul	N_2O		44	1·3106 *		6·37		0·145		0·190		0	Wüllner	
				1·27238*		7·27		0·165		0·210		100	Wüllner	
				1·246		7·96		0·181		0·22616*		16~207	Regnault	
				1·268		7·39		0·168		0·2126 *		26~103	Wiedemann	
				1·251		7·88		0·179		0·2241 *		27~206	Wiedemann	
				1·267 *		7·42		0·169		0·214			Masson	
Untersalpeter-säure	NO_2		46	1·026		77·4		1·682	0·151	1·625 *	0·194	27~67	Berthelot und Ogier	
				1·040		49·3		1·072		1·115 *		27~150		
				1·091		28		0·61		0·65 *		27~280		
	N_2O_4	5·2	80	1·172 *	1·175	11·2	11·3	0·140	0·141	0·164	0·165	20	Natanson	15·07 % d.
	dissoc.	3·8	58·6	1·274 *	1·233	7·23	7·5	0·123	0·128	0·157	0·162	22		56·99 „ „
	NO_2	3	46	1·31 *	1·286	6·39	6·93	0·139	0·151	0·182	0·194			100 % NO_2
Schweflige Säure	SO_2		64	1·262 *		7·56		0·118	0·108	0·149	0·139		Cazin	Angen. Überein-stimmung
				1·2562 *		7·73		0·121		0·152		16~34	Müller	
				1·252		7·87		0·123		0·15439*		16~202	Regnault	
				1·248		7·98		0·125		0·156			Masson	
Schwefelkohlen-stoff	CS_2		76	1·1890 *		10·48		0·138	0·091	0·164	0·117	21~40	Müller	Keine Überein-stimmung
				1·205 *		9·66		0·127		0·153		3~67	Beyme	
				1·194		10·18		0·134		0·15956*		86~190	Regnault	
Phosphor	P_4	4	124	1·175 *	1·222	11·3	8·91	0·091	0·072	0·107	0·088	300	De Lucchi	Angen. Übereinst.
Ammoniak	NH_3		17	1,2622 *		7·55		0·444	0·524	0·560	0·640	21~40	Müller	Keine Überein-stimmung
				1·3172 *		6·24		0·367		0·483		0	Wüllner	
				1·2770 *		7·15		0·421		0·537		100	Wüllner	

Ammoniak				1·328 *		6·04		0·355		0·471			Cazin	Keine Übereinst.
				1·288		6·87		0·404		0·5202 *		23~100	Wiedemann	
				1·278		7·14		0·420		0·5356 *		27~200	Wiedemann	
				1·294		6·73		0·396		0·51246*		24~216	Regnault	
				1·297		6·66		0·392		0·5084 *			(Zeuner)	
Methan	CH_4	5	16	1·3160 *	1·182	6·30	10·9	0·394	0·681	0·518	0·805	11~30	Müller	"
				1·264		7·50		0·469		0·59295*		18~208	Regnault	"
Äthylen	C_2H_4	6	28	1·2430 *	1·154	8·15	12·9	0·291	0·461	0·362	0·532	22~38	Müller	"
				1·24548*		8·07		0·288		0·359		0	Wüllner	"
				1·1870 *		10·59		0·378		0·449		100	Wüllner	"
				1·223 *		8·88		0·317		0·3880 *		24~100	Wiedemann	"
				1·198		10·02		0·358		0·4293 *		27~200	Wiedemann	unrein
				1·213		9·32		0·333		0·4040 *		10~202	Regnault	unrein
Phosphorchlorür	PCl_3	4	137	1·119	1·222	16·6	8·91	0·121	0·065	0·13473*	0·079	111~246	Regnault	Keine Übereinst.
Arsenchlorür	$AsCl_3$		181	1·108		18·3		0·101	0·049	0·11224*	0·060	159~268	Regnault	
Kieselchlorid	$SiCl_4$	5	169·8	1·097	1·182	20·4	10·9	0·120	0·064	0·1322 *	0·074	90~234	Regnault	"
Titanchlorid	$TiCl_4$		189·5	1·087		22·6		0·119	0·058	0·12897*	0·068	163~271	Regnault	"
Zinnchlorid	$SnCl_4$		260·3	1·089		22·4		0·086	0·042	0·09388*	0·050	149~273	Regnault	"
Chloroform	$CHCl_3$		119	1·1100 *		18		0·151	0·092	0·168	0·109	24~42	Müller	"
				1·102 *		19·6		0·165		0·182		22~78	Beyme	"
				1·131		15·1		0·127		0·1441 *		27~118	Wiedemann	"
				1·126		15·7		0·132		0·1489 *		28~189	Wiedemann	"
				1·118		16·7		0·140		0·1567 *			(Zeuner)	"
				1·20 *		9·9		0·083		0·100			(Nernst)	Gute Übereinst.
Methylenchlorid	CH_2Cl_2		84·7	1·1192 *		16·6		0·196	0·117	0·219	0·140	16~17	Müller	Keine Übereinst.
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	8	98·7	1·0854 *	1·119	23·2	16·8	0·235	0·170	0·255	0·190	42	Müller	"
				1·081		24·6		0·249		0·22931*		111~221	Regnault	"
Methyl-chloroform	$C_2H_3Cl_3$		133	1·0371 *		53·4		0·402	0·126	0·417	0·141	44	Müller	"

Namen der Gase	1. Zusammensetzung	2. Atomzahl n	3. Molekulargewicht A	4. $\frac{c_p}{c_v}$	5. $1+\frac{2}{2n+1}$	6. $C_v = Ac_v$	7. $(2n+1)0.99$	8. c_v	9. $\frac{2n+1}{A}0.99$	10. c_p	11. $\frac{2n+3}{A}0.99$	12. Temperatur	13. Beobachter	14. Anmerkung
Methylchlorid	CH_3Cl	5	50·3	1·1991 *	1·182	9·94	10·9	0·198	0·217	0·237	0·256	19 ~ 30	Müller	
Methylalkohol	CH_4O	6	32	1·156	1·154	12·67	12·9	0·396	0·403	0·45802*	0·465	101 ~ 223	Regnault	
Acetaldehyd	C_2H_4O	7	44	1·1455 *	1·133	13·6	14·9	0·309	0·339	0·355	0·385	15 ~ 30	Müller	
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	8	64·3	1·1257 * 1·126	1·119	15·7 15·6	16·8	0·244 0·243	0·261	0·275 0·27377*	0·292	22·7 23 ~ 195	Müller Regnault	 unrein
Äthylbromid	C_2H_5Br		108·7	1·128 1·116 1·106		15·5 17·0 18·7		0·143 0·156 0·172	0·155	0·1611 * 0·1744 * 0·1896 *	0·173	28 ~ 116 30 ~ 190 68 ~ 196	Wiedemann Wiedemann Regnault	
Methyläther	C_2H_6O	9	46	1·1072 * 1·1127 *	1·105	18·5 17·6	18·8	0·402 0·383	0·404	0·445 0·426	0·447	5·7 30·3	Müller Müller	
Alkohol	C_2H_6O		46	1·133 * 1·14 * 1·105		14·9 14·1 18·9		0·324 0·307 0·410	0·404	0·367 0·350 0·45341*	0·447	53 80 108 ~ 220	Jäger Neyreneuf Regnault	
Cyanäthyl	C_2H_5CN		55	1·092		21·5		0·390	0·342	0·42616*	0·378	114 ~ 221	Regnault	
Aceton	C_3H_6O	10	58	1·109 1·101 1·090	1·095	18·2 19·7 21·9	20·8	0·313 0·340 0·378	0·359	0·3468 * 0·3740 * 0·41246*	0·393	26 ~ 110 27 ~ 179 129 ~ 233	Wiedemann Wiedemann Regnault	
Benzol	C_6H_6	12	78	1·093 1·083 1·073	1·080	21·4 23·9 27·3	24·8	0·274 0·307 0·350	0·318	0·2990 * 0·3325 * 0·3754 *	0·343	34 ~ 115 35 ~ 180 116 ~ 218	Wiedemann Wiedemann Regnault	

Methylal	$C_3H_8O_2$	13	76	1·0650 *	1·074	30·5	26·7	0·401	0·351	0·427	0·377	12·7	Müller	
				1·0750 *		26·4		0·347		0·373		22·5	Müller	
				1·0940 *		21.1		0·278		0·304		31∼42	Müller	
Essigäther	$C_4H_8O_2$	14	88	1·072	1·069	27·6	28·7	0·314	0·327	0·3374 *	0·350	33∼113	Wiedemann	
				1·065		30·6		0·348		0·3709 *		35∼189	Wiedemann	
				1·060		33·3		0·378		0·40082*		115∼219	Regnault	
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	15	90	1·058	1·065	34·1	30·7	0·379	0·341	0·40081*	0·363	120∼223	Regnault	
Äther	$C_4H_{10}O$		74	1·097 *		20·4		0·276	0·415	0·303	0·442	20	Jäger	
				1·093 *		21·3		0·288		0·315		35	Neyreneuf	
				1·079 *		25·1		0·339		0·366		100	Cazin	
				1·025 *		79·2		1·070		1·097		3∼46	Beyme	
				1·0288 *		68·7		0·928		0·955		42∼45	Müller	
				1·067		29·7		0·401		0·4280*		25∼111	Wiedemann	
				1·061		32·2		0·435		0·4618*		27∼189	Wiedemann	
				1·059		33·5		0·453		0·47966*		69∼224	Regnault	
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	26	136	1·030	1·038	66·8	52·5	0·491	0·386	0·5061 *	0·401	179∼249	Regnault	Angen. Übereinst.

Einige Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeitskurven[1]).

Von

Fr. Swarts.

(Mit einer Figur im Text.)

In seiner ersten Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit der Säuren[2]) hatte Ostwald versucht, die analytische Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Molekularvolum zu geben, sowie die Eigenschaften der diese Beziehung darstellenden Kurve zu ermitteln. Zu diesem Zweck hatte er als Ordinaten die Leitfähigkeiten genommen und als Abscissen die Potenzen von 2, die durch Vervielfältigung des ursprünglichen Molekularvolums, gemessen in Liter, das der gemessenen Leitfähigkeit entsprechende Molekularvolum darstellten. So entsprach z. B. die Abscisse 4 dem Volum 16 Liter.

Er erhielt auf diese Weise eine Kurve mit zwei parallelen Asymptoten, die eine von ihnen war die x-Axe, die andere eine Parallele mit der Gleichung $y = \mu_\infty$.

Diese Kurve, sagt der Autor, zeigt einen Wendepunkt, der sie in zwei symmetrische Abschnitte zu teilen scheint.

In ähnlicher Weise versuchte Ostwald die Gleichung der Kurve zu finden und gelangte durch Überlegungen, in betreff deren ich auf seine Arbeit verweise, zu der Beziehung

$$\operatorname{tg} \mu = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0.4124}$$

Hier bedeuten v das der Leitfähigkeit μ entsprechende Molekularvolum, v_0 eine mit der Natur der Säure sich ändernde Konstante, 0·4124 eine andere Konstante, deren Wert von den gewählten Einheiten abhängig ist.

Wollte er jedoch die Formel anwenden, so zeigte sich, dass die Gleichung nur angenähert richtig war. Es missglückte ihm so, eine physikalische Erscheinung, die nichts mit einem Winkel gemein hat, durch eine Winkelfunktion darzustellen.

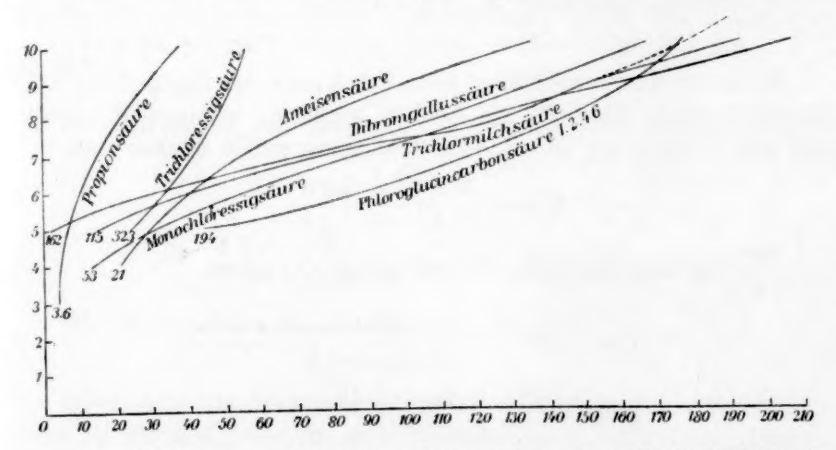
---

[1]) Nach dem französischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Journ. für praktische Chemie **139**.

Der gelehrte Chemiker überliess der Zukunft das Rätsel zu lösen. Zu jener Zeit wusste man noch nichts von der Rolle, die das Wasser bei der elektrischen Leitfähigkeit spielt; die Theorie der elektrolytischen Dissociation war noch nicht aufgestellt worden. Man begreift also vollkommen, dass der Erfolg die Untersuchungen des berühmten Forschers nicht gekrönt hat Nachdem diese Fortschritte gemacht worden waren, war er dann der erste, welcher durch die Vereinigung der Theorien von Arrhenius und van't Hoff die richtige Formel für das Verdünnungsgesetz aufstellte.

Zeichnet man die Leitfähigkeitskurven der verschiedenen Säuren innerhalb der Grenzen der gewöhnlichen Verdünnung, d. h. innerhalb 2 und 1024 Liter, indem man als Abscissen die Leitfähigkeit nimmt und als Ordinaten die Potenzen von 2, die das entsprechende Molekularvolum geben, so bemerkt man sofort, dass für die sogenannten starken Säuren die Kurven konvex zur x-Achse sind, während für die schwachen Säuren das Gegenteil der Fall ist. Für gewisse Säuren, die einen Übergang bilden wie die Monochloressigsäure, die Oxaminsäure etc., findet man nahezu gerade Linien. (Siehe die beigefügte Figur. In der Zeichnung sind die Anfangspunkte aller Kurven, um Raum zu gewinnen, ziemlich auf die gleiche Abscisse gelegt worden. Die an den Anfangspunkt jeder Kurve geschriebene Zahl giebt die anfängliche Leitfähigkeit. Die Zahlen rühren von Ostwald her.) Bei einigen Säuren (Trichlormilchsäure, Dibromgallussäure) sieht man deutlich, dass die Kurve einen Wendepunkt hat.



Die Arbeiten von Ostwald haben gelehrt, dass alle Leitfähigkeitskurven parallel sind, falls man die von uns gewählten Ordinaten benutzt; man muss demnach annehmen, dass alle Kurven einen Wendepunkt

besitzen. Ich habe mir nun vorgenommen zu untersuchen, ob dies thatsächlich der Fall, und falls es so ist, wo der Wendepunkt für die verschiedenen Säuren liegt.

Zwischen Leitfähigkeit und Molekularvolum besteht folgende analytische Beziehung:

$$A(A-x)v = Cx^2,$$

oder anders ausgedrückt

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)v}{\mu_v^2} = c.$$

A bedeutet die Endleitfähigkeit, x die Leitfähigkeit für das Molekularvolum v. Wir können v ersetzen durch aby, wo a die Volumeinheit und b die Anzahl dieser als anfängliches Molekularvolum gebrauchten Volumeinheiten darstellen. Meistens ist a das Liter und b ist bei Ostwalds Untersuchungen gleich 2.

Der Ausdruck lautet also:

$$\frac{A(A-x)\,ab^y}{x^2} = c \quad (F=0). \tag{1}$$

Die Funktion ist kontinuierlich, und wir sehen, dass die Kurve zwei Asymptoten aufweist, deren eine die Gleichung

$$x = A$$

und deren andere die Gleichung

$$x = 0$$

hat; letztere ist die y-Achse.

$F=0$ kann man unter die Form bringen

$$\log A + \log(A-x) + \log a + y \log b = 2\log x + \log c.$$

Damit die Kurve durch diese einen Wendepunkt anzeigende Gleichung dargestellt wird, muss F' das Zeichen wechseln, während F'' durch Null geht. Sehen wir zu, ob diese Bedingung erfüllt werden kann.

$$F'x = \frac{2A-x}{x(A-x)}\,\frac{\log c}{\log b}.$$

$\frac{\log c}{\log b}$ ist eine Konstante, die wir gleich $\frac{1}{L}$ setzen.

$$F''x = \frac{-x(A-x) - 2(A-x)(A-2x)}{x^2(A-x)^2 L}$$

$$= \frac{-x^2 + 4Ax - 2A^2}{x^2(A-x)^2 L}.$$

Die Werte von x für $F'' = \infty$ sind die Abscissen der asymptotischen Punkte der Kurve. Die Werte dieser Abscissen haben den Nenner Null, ohne dass der Zähler zu Null wird.

$F''x$ wird null für die Wurzeln der Gleichung $-x^2 + 4Ax - 2A^2 = 0$. Diese Wurzeln sind $x = 2A \pm \sqrt{2A^2} = A(2 \pm \sqrt{2})$.

Da x niemals grösser werden kann als A, so bleibt als einziger Wert von x, für den $F''x$ null wird

$$A(2 - \sqrt{2}). \tag{2}$$

Wir bemerken, dass dieser Wert von x den Nenner nicht zu Null macht.

Die Kurve besitzt also einen Wendepunkt, dessen Abscisse $A(2 - \sqrt{2})$ ist. Dieser Punkt teilt die Kurve nicht, wie Ostwald meinte, in zwei symmetrische Teile.

Der Wert von A ist für alle Säuren nahezu gleich. Die Abscisse der Wendepunkte ist demnach auf einen relativ engen Bezirk beschränkt. Suchen wir nun nach der Ordinaten des Wendepunktes. Zu diesem Zweck ersetzen wir x durch den Wert (2) in der Gleichung (1)

$$\frac{A[A - A(2 - \sqrt{2})]\,aby}{A^2(2 - \sqrt{2})^2} = c$$

oder besser
$$\frac{\sqrt{2} - 1}{6 - 4\sqrt{2}}\,aby = c. \tag{3}$$

Die Ordinate der Wendepunkte ist also eine logarithmische Funktion von c. — Wenn wir c und y als Variable betrachten, giebt uns die Gleichung
$$by = c\xi$$
den Ort für die Ordinaten der Wendepunkte. ξ hat den konstanten Wert $\frac{\sqrt{2} - 1}{6 - 4\sqrt{2}}\,a$.

Ersetzen wir in der Gleichung (3) aby durch v, so finden wir

$$v = \frac{c(6 - 4\sqrt{2})}{(\sqrt{2} - 1)}$$

oder
$$\frac{6 - 4\sqrt{2}}{\sqrt{2} - 1} = \frac{288}{428} = \text{nahezu } {}^2/_3 \text{ bis auf } {}^1/_{108}.$$

Wir können demnach schreiben

$$v = {}^2/_3\,c.$$

Das heisst, das dem Wendepunkte der Kurve entsprechende Molekularvolum ist gleich $^2/_3$ der für eine Volumeinheit a bestimmten elektrolytischen Konstanten.

Wir wollen nun den Verlauf der Kurve diesseits und jenseits des Wendepunktes besprechen.

Eine Kurve ist konvex gegen die x-Axe, wenn $F''x$ positiv ist, und konkav im entgegengesetzten Falle, und alle Werte von x, die $F''x$ grösser als 0 machen, gehören dem konvexen Teil, die, welche $F''x$ negativ machen, dem konkaven Teil der Kurve an.

In dem Ausdruck

$$\frac{-x^2 + 4Ax - 2A^2}{x^2(A-x)^2 L},$$

der den Wert von $F''x$ darstellt, ist der Nenner stets positiv, die Funktion hat also das Zeichen des Zählers. Dieser als quadratische Gleichung hat das Zeichen des Gliedes x^2, ist also negativ für alle Werte von x, die nicht zwischen den Wurzeln liegen; er hat dagegen das entgegengesetzte Vorzeichen und ist positiv für die zwischen den Wurzeln der Gleichung

$$-x^2 + 4Ax - 2A^2 = 0$$

liegenden Werte.

Diese zwei Wurzeln sind

$$2A \pm A\sqrt{2}.$$

x kann niemals grösser werden als A; alle Werte von x zwischen A und $A(2-\sqrt{2})$ machen $F''x$ positiv, d. h. gehören zum konvexen Teil der Kurve, die Werte, die kleiner sind als $A(2-\sqrt{2})$, gehören zum konkaven Teil.

Die Kurve hat also die Form, die Ostwald ihr zugeschrieben hat. Bei einem Mittelwert für A von 360 besitzt die Abscisse des Wendepunktes

$$\frac{A(2-\sqrt{2})}{6-4\sqrt{2}}$$

einen mittleren Wert von 200.

Man begreift also sehr wohl, dass, wenn bei sehr grossem c die experimentellen Verhältnisse nicht den Wert für y: $by = \xi c$ zu erreichen gestatten, der für x als Abscissenwert im Wendepunkt 200 giebt, wenn mit anderen Worten die Leitfähigkeit 200 nicht erreicht ist, die Kurve völlig konkav sein wird. Völlig konvex wird sie dagegen sein, wenn der kleinste Wert von y bei sehr kleinem c einem Wert von x entspricht, der höher ist als 200. Endlich wird mitunter der Wert von c zu einem Teil der Kurve führen, der den Wendepunkt innerhalb der experimentellen Grenzen einschliesst. Es ist dies für die Trichloressigsäure der Fall.

Können wir aus diesem verschiedenen Aussehen der Leitfähigkeitskurven nicht eine Definition für starke Säuren ableiten?

Die Stärke einer Säure ist nach den herrschenden Theorien innig verknüpft mit der elektrischen Dissociation, und der Dissociationsgrad der verschiedenen Säuren für ein **bestimmtes Molekularvolum** misst ihre relative Stärke.

Wollen wir eine Unterscheidung zwischen einer starken und einer schwachen Säure machen, so können wir sagen, dass eine starke Säure diejenige ist, die für das **betrachtete Molekularvolum** eine elektrische Leifähigkeit besitzt, die grösser ist als $A(2-\sqrt{2})$, die also zum konvexen Teil der Leitfähigkeitskurve gehört. Diese Definition ist mathematisch, sie beruht thatsächlich auf dem Zeichenwechsel von $F''x$ und lässt sich durch die Bedingung ausdrücken:

$$\frac{-x^2+4Ax-2A^2}{x^2(A-x)^2L}>0.$$

Diese Bedingung ist unabhängig von jeder Volumeinheit.

Man kann sie auch als Ordinatenfunktion geben:

$$aby>\frac{\sqrt{2}-1}{6-4\sqrt{2}}c \text{ oder } v>{}^3/_2\,c.$$

Wenn wir als Volumeinheit das Volum nehmen, bei dem wir die Säure untersuchen, wird die Bedingung

$$a>{}^3/_2\,c. \tag{4}$$

Diese Bedingung lautet analytisch: Die Kurve ist konvex für alle positiven y, und sie ist auch, wie man sieht, bestimmt durch einen Zeichenwechsel.

Zu bemerken ist, dass c eine Funktion der Volumeinheit ist, in Wirklichkeit bestimmt man den Wert mit Hilfe der Fundamentalgleichung[1]). Aus dieser Gleichung folgt, dass c umgekehrt proportional zu a ist. Nehmen wir demnach ein sehr grosses Volum als Einheit, wird die Bedingung (4) sehr leicht erfüllt werden; c wird sehr klein und a sehr gross, und zahlreiche Säuren werden **bei diesem Molekularvolum** a zu den starken Säuren zählen, d. h. stark dissociiert sein. Für ein unendlich grosses Molekularvolum sind alle Säuren gleich stark, da alle vollständig dissociiert sind.

Sehen wir noch zu, ob der Beziehung (4) für den Fall Genüge geleistet werden kann, dass a gleich einem Liter ist, d. h. unter den gewöhnlichen experimentellen Bedingungen.

Es muss sein $c\leq {}^3/_2$

oder $K=\frac{100}{c}$ grösser als $\frac{200}{3}$, d. h. als 66.

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 170.

Die Werte von K sind von Ostwald für die Volumeinheit gleich einem Liter bestimmt worden. Es giebt einige Säuren, die stärksten Mineralsäuren, die Sulfonsäuren und unter den eigentlichen organischen die Trichloressigsäure und die Dichlorfluoressigsäure[1]), deren Werte von K grösser sind als 66. Zeichnet man die Kurve mit dem Anfangspunkt $y = 0$, so findet man sie völlig konvex.

Fortan können wir eine starke Säure folgendermassen definieren: Es ist dies eine Säure, die für das Molekularvolum v der Bezeichnung genügt $$v > {}^3/_2\, c.$$

[1]) Die Dichlorfluoressigsäure ist von mir entdeckt und untersucht worden. Ihre Beschreibung bildet den Gegenstand einer der königl. Belgischen Akademie vorgelegten Denkschrift, die gegenwärtig im Druck ist. Diese Säure ist die stärkste von allen organischen Säuren, die die Gruppe $COOH$ enthalten. Ihre Acidität gemessen durch die Katalyse von Methylacetat in halbnormaler Lösung ist gleich 96, wenn die der Chlorwasserstoffsäure gleich 100 ist. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit hat das Gleiche ergeben.

Gent, 4. Oktober 1894.

Eine Prüfung der Prinzipe der Löslichkeitsbeeinflussung und ein Vergleich der daraus und aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissociationswerte.

Von

Arthur A. Noyes und **Charles G. Abbot.**

Inhalt:

1. Zweck und Prinzip der Untersuchung.

Die zuerst von Nernst[1]) gemachte Anwendung der Massenwirkungsgesetze auf den Fall gesättigter Lösungen von Salzen führt unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation auf die folgenden Sätze: Die undissociierte Menge des Salzes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt konstant, wenn ein anderes Salz zugesetzt wird; und: Das Produkt der Mengen der Ionen des die Lösung sättigenden Salzes bleibt auch konstant. Die strenge Gültigkeit dieser Sätze, besonders des zweiten, ist jedoch noch nicht festgestellt worden. Zweifel darüber entsteht erstens von der theoretischen Seite betreffend die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes in diesem Falle, da die aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelte Dissociation von Salzen die Forderungen dieses Gesetzes in Bezug auf ihre Änderung mit der Verdünnung nicht erfüllt. Andererseits hat die experimentelle Bestätigung des Satzes nicht unerhebliche Schwierigkeiten geboten. Die ersten Versuche in dieser Richtung sind von Nernst[2]) und von einem[3]) von uns gemacht worden. Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wurde in reinem Wasser und in der Gegenwart anderer löslicher Salze mit einem gleichartigen Ion bestimmt, und die Löslichkeit in diesem letzten Falle wurde

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 372.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 378. [3]) Ibid. **6**, 241,

auch mittels des fraglichen Satzes mit Hilfe der Leitfähigkeitswerte der Dissociation berechnet. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung war nur eine annähernde. Es liess sich aber nicht entscheiden, ob die Ursache der Abweichung in der Ungültigkeit des Löslichkeitsprinzipes oder ob sie in der Ungenauigkeit der Dissociationswerte, d. h. in der Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Dissociation lag. Später stellte Arrhenius[1]) Löslichkeitsversuche in ähnlicher Weise an, berechnete aber umgekehrt die Dissociation der Salze nach den Löslichkeitsprinzipen ohne Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit, erhielt dadurch aus verschiedenen Versuchsreihen nichtübereinstimmende Dissociationswerte für dasselbe Salz und schloss daraus, dass das zweite Löslichkeitsprinzip ungültig ist. Allein seine Berechnungen enthalten eine weitere Annahme, nämlich bezüglich der Gleichheit der Dissociation des sättigenden und des anderen Salzes, eine Annahme, welche sicherlich falsch ist[2]). Seine Versuche tragen also nichts zur Entscheidung der Frage bei. In der letzten Zeit hat aber Goodwin[3]) eine indirekte Bestätigung des Prinzipes geliefert, indem er bewies, dass auch andere Wege, speziell elektromotorische Kraft und Leitfähigkeit, zu den gleichen Dissociationswerten, wie die Löslichkeitsprinzipe selbst, führen. Eine direkte analytische Prüfung dieser wichtigen Prinzipe ist jedoch sehr zu wünschen.

Es war nun der Zweck unserer Untersuchung, eine solche Prüfung auszuführen, und zwar nach einer Methode, welche keiner anderen Daten und Annahmen, als der Löslichkeitswerte und -prinzipe selbst, bedarf. Solange man nur den Einfluss eines löslichen Salzes auf die Löslichkeit eines schwerlöslichen bestimmt, ist eine weitere Annahme unentbehrlich. Nimmt man aber zwei Salze, beide in gesättigter Lösung, und untersucht den Einfluss von jedem auf die Löslichkeit des anderen, dann hat man alles Nötige zur Berechnung sämtlicher Dissociationswerte. Untersucht man in derselben Weise andere Salzpaare mit einem gemeinsamen Ion, so erhält man unabhängig bestimmte Werte für dieselbe Dissociationsgrösse, und aus ihrer Übereinstimmung kann man die Gültigkeit der angenommenen Prinzipe beurteilen. Die Theorie dieser Beziehungen wird noch klarer durch die folgende mathematische Formulierung. Seien m_0 und m_0' die Löslichkeiten zweier Salze in reinem Wasser, m und m' ihre Löslichkeiten, wo die beiden Salze gleichzeitig im Überschuss vorhanden sind, und a_0, a_0', a, und a' die

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 391.
[2]) Vergl. Noyes, Diese Zeitschr. **12**, 162. [3]) Ibid. **13**, 613.

entsprechenden Dissociationswerte. Dann ergeben sich als Ausdrücke des ersten Prinzips der Löslichkeitsbeeinflussung[1] (bezüglich der Konstanz der undissociierten Anteile) die folgenden Gleichungen:

$$m_0(1-a_0) = m(1-a) \quad (1)$$

$$m_0'(1-a_0') = m'(1-a') \quad (2)$$

und als Ausdrücke des zweiten Prinzips (bezüglich der Konstanz des Ionenprodukts) die folgenden:

$$m_0^2 a_0^2 = ma(ma + m'a') \quad (3)$$

$$m_0'^2 a_0'^2 = m'a'(ma + m'a'). \quad (4)$$

Diese vier Gleichungen enthalten nur vier unbekannte Grössen, die Dissociationswerte, und können somit aufgelöst werden. Am geeignetsten für Vergleichszwecke ist die Berechnung der a_0-Werte, da diese für dasselbe Salz, unabhängig von dem anderen damit kombinierten Salze, gleich ausfallen sollten, wenn die Löslichkeitsprinzipe richtig sind.

Es handelte sich noch darum, passende Salzpaare aufzufinden. Hierbei müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Die Salze dürfen nicht sehr verschiedene Löslichkeit besitzen, sonst wird der Einfluss des schwerer löslichen auf die Löslichkeit des anderen zu gering für genaue Ermittelung sein. Zweitens muss es analytische Methoden für die Bestimmung der Salze nebeneinander geben. Merkwürdig gut geeignet für unseren Zweck erwiesen sich einige Thalliumoxydulsalze, nämlich das Chlorid, Sulfocyanat und Bromat, deren Löslichkeiten bei der gewählten Versuchstemperatur rund 0·025, 0·028 und 0·022 normal betragen, und deren Analyse keine besonderen Schwierigkeiten bietet. Diese drei Salze lassen sich zu drei verschiedenen Salzpaaren kombinieren. Bei jedem Paar wurde die Löslichkeit der einzelnen Salze in dem Falle bestimmt, wo beide im Überschusse, also in gesättigter Lösung, gleichzeitig vorhanden waren.

2. Darstellung und Analyse der Salze.

Die Salze wurden alle aus metallischem Thallium dargestellt. Dieses wurde in mässig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdünnt und filtriert, und ein Teil des Thallosulfats auskrystallisieren gelassen. Die Krystalle wurden durch Waschen von Säure befreit und ihre Lösung mit Kaliumbromat gefällt. Es ist sehr wichtig, dass die Lösungen vollkommen neutral sind, sonst wird das Thallium auf Kosten

[1]) Diese Zeitschr. 9, 603.

des Bromats oxydiert, wodurch man ein unreines Produkt erhält. Das gefällte Thallobromat wird noch nach vollständigem Auswaschen aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das Chlorid und Sulfocyanat wurden aus der Mutterlauge von dem Thallosulfat durch Zusatz von Salzsäure resp. Schwefelcyankalium dargestellt. Beide Niederschläge wurden dann gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Die Reinheit aller drei Salze wurde durch Analysen kontrolliert. Bei dem Bromat ist dieses wegen der Möglichkeit einer Oxydation sehr wesentlich. Die Ergebnisse waren folgende:

$TlCl$:	% Cl	$TlSCN$:	% SCN	$TlBrO_3$:	% Br
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
14·80	14·81 14·86	22·16	22·24 22·21	24·07	24·11 24·10

3. Ausführungsmethoden der Löslichkeitsversuche.

Flaschen von 150 ccm Inhalt wurden mit Wasser und einem Überschusse (etwa 2 g) des Salzes resp. der zwei Salze beschickt. Um den Sättigungszustand von beiden Seiten her zu erreichen, wurde in einigen Fällen heisses Wasser, in anderen kaltes am Anfang zugesetzt. Die Sättigung geschah in der in dieser Zeitschrift (**9**, 606) schon beschriebenen Rotiermaschine. Damit die Salze genügende Löslichkeit besässen, wurde 40° (39·75° korrigiert) als Versuchstemperatur gewählt und das Bad durch einen Ostwaldschen Regulator dabei (innerhalb 0·03°) konstant gehalten. Man rotierte die Lösungen drei bis vier Stunden, liess sie sich klar absetzen, blies 100 ccm mittels einer Spritzflascheneinrichtung in eine graduierte Flasche hinaus und unterwarf sie der Analyse nach den jetzt zu beschreibenden Methoden.

Sämtliche Bestimmungen wurden gravimetrisch in Goochschen Tiegeln gemacht. Bei den Versuchen, wo Chlorid oder Sulfocyanat allein anwesend war, fällte man einfach die heisse neutrale Lösung mit überschüssigem Silbernitrat. Dasselbe Verfahren diente für die Bestimmung der Summe des Chlors und Schwefelcyans, wenn beide gleichzeitig zugegen waren, und auch für diejenige jedes einzelnen bei Gegenwart der Bromate. In diesem letzten Fall ist es aber sehr wesentlich, dass die Lösung heiss und verdünnt ist, ehe das Silbernitrat zugesetzt wird; sonst fällt Silberbromat mit. Die Löslichkeit des Bromats in reinem Wasser bestimmten wir durch den successiven Zusatz von einem Überschusse schwefliger Säure, von etwa 20 ccm Salpetersäure (1·2 spez. Gew.), und von Silbernitrat zu der heissen verdünnten Lösung. Bei

Gegenwart der anderen Salze ermittelte man die gelöste Menge des Bromats in dem Filtrat von dem niedergeschlagenen Silberchlorid resp. -sulfocyanat durch Versetzen erst mit Salpetersäure und dann mit überschüssiger schwefeliger Säure.

Das schwierigste analytische Problem war die Ermittelung des Chlors und Schwefelcyans nebeneinander. Nachdem wir die Oxydation des letzteren zu Schwefelsäure nach verschiedenen Methoden ohne Erfolg versucht hatten, nahmen wir Zuflucht zu einer Trennung mittels der Kupfersalze. Es ist nämlich von Diehl[1]) schon angegeben worden, dass, wenn schweflige Säure und Kupfersulfat zu einem Gemisch von Chlorid und Sulfocyanat zugesetzt werden, nur das letztere ausfällt, und er hat darauf eine Trennungsmethode gegründet, indem er das Chlorid in dem Filtrat volumetrisch bestimmte. Wir hielten es jedoch für nötig die Genauigkeit dieser Trennung durch Beleganalysen festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden Mengen von Kalium- oder Thalliumchlorid, welche dem wirklichen Chlorgehalt der später zu untersuchenden Lösungen ungefähr entsprachen, genau abgewogen, ein etwa gleiches Gewicht reines Thalliumsulfocyanat zugesetzt, die Salze in Wasser gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure und Kupfersulfat im Überschusse versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert und mit schwefliger Säure abgewaschen. Das Filtrat wurde nach Zusatz einer bedeutenden Menge Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag gewogen. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Salz[2]) genommen	*AgCl* erhalten	*AgCl* berechnet	Prozentische Differenz
0·1707	0·3289	0·3280	+ 0·27
0·1688	0·3233	0·3245	— 0·37
0·5282	0·3172	0·3161	+ 0·35
0·6218	0·3720	0·3722	— 0·05
0·5453	0·3263	0·3263	± 0·00
0·5525	0·3303	0·3307	— 0·12
0·6099	0·3633	0·3651	— 0·49

Die kleinen Abweichungen sind teils positiv, teils negativ und rühren wohl hauptsächlich von der Kleinheit der gewogenen Mengen her. Die Methode erweist sich somit von genügender Genauigkeit.

---

[1]) Chem. Centralblatt **14**, 649.

[2]) *KCl* bei den zwei ersten Versuchen, *TlCl* bei den fünf letzten.

4. Die experimentellen Resultate.

Die Versuchsdaten der Löslichkeitsbestimmungen befinden sich in den folgenden Tabellen. Die Versuchstemperatur war stets 39·75°, und die 100 ccm der Lösungen wurden in allen Fällen bei dieser Temperatur gemessen.

TlCl in reinem Wasser		*TlBrO₃* in reinem Wasser	
Versuch Nr.	Gewicht *AgCl* von 100 ccm Lösung	Versuch Nr.	Gewicht *AgBr* von 100 ccm Lösung
1	0·3617	1	0·4158
2	0·3619 *s*	2	0·4169 *s*
3	0·3605 *s*	3	0·4183 *s*
4	0·3602	4	0·4141
5	0·3631	5	0·4158
6	0·3633 *s*	6	0·4175 *s*
Mittel	0·3618 ± 0·00040[1]	Mittel	0·4164 ± 0·00048
Mol. pro Liter	0·02523 ± 0·000028	Mol. pro Liter	0·02216 ± 0·000025

TlSCN in reinem Wasser.

Versuch Nr.	Gewicht *AgSCN* von 100 ccm Lösung	Versuch Nr.	Gewicht *AgSCN* von 100 ccm Lösung
1	0·4595	7	0·4639 *s*
2	0·4610 *s*	8	0·4733 *s*[2]
3	0·4579	9	0·4592
4	0·4634 *s*	10	0·4567
5	0·4587 *s*	11	0·4665 *s*
6	0·4560	Mittel	0·4603 ± 0·00087
		Mol. pro Liter	0·02773 ± 0·000053

TlCl und *TlBrO₃* nebeneinander.

Versuch Nr.	Gewicht *AgCl* von 100 ccm Lösung	Gewicht *AgBr* von 100 ccm Lösung
1	0·2760[3]	0·2938
2	0.2795 *s*	0·2951 *s*
3	0·2789	0·2935
4	0·2811 *s*	0·2942 *s*
5	0·2794	0·2952
6	0·2802 *s*	0·2951 *s*
Mittel	0·2798 ± 0·00030	0·2945 ± 0·00028
Mol. pro Liter	0·01952 ± 0·000021	0·01567 ± 0·000015

[1]) Die Grössen nach den ± Zeichen sind nicht die sogenannten wahrscheinlichen Fehler, sondern die mittleren Abweichungen der Mittelwerte, also die Werte des Ausdrucks $\frac{\Sigma\delta}{n\sqrt{n}}$, worin $\Sigma\delta$ die arithmetische Summe der einzelnen Abweichungen, und n die Anzahl der Messungen bedeuten.

[2]) Ausgelassen in der Berechnung des Mittelwertes.

[3]) Ausgelassen in der Berechnung des Mittelwertes.

TlSCN und *TlBrO*$_3$ nebeneinander.

Versuch Nr.	Gewicht *AgSCN* von 100 ccm Lösung	Gewicht *AgBr* von 100 ccm Lösung
1	0·3672	0·2825
2	0·3666	0·2789
3	0·3680	0·2876 [1]
4	0·3679 *s*	0·2807 *s*
5	0·3665	0·2804
6	0·3657 *s*	0·2799 *s*
7	0·3670 *s*	0·2825 *s*
8	0·3673 *s*	0·2815 *s*
9	0·3663	0·2807
10	0·3668 *s*	0·2834 *s*
11	0·3633 [1]	0·2806
Mittel	0·3669 ± 0·00017	0·2811 ± 0·00035
Mol. pro Liter	0·02210 ± 0·000010	0·01496 ± 0·000018

TlCl und *TlSCN* nebeneinander.

Versuch Nr.	Gewicht *AgCl* + *AgSCN* von 100 ccm Lösung	Versuch Nr.	Gewicht *AgCl* von 100 ccm Lösung
1	0·6180 *s*	1	0·2593 *s*
2	0·6134 *s*	2	0·2593
3	0·6127 *s*	3	0·2591
4	0·6185	4	0·2590
5	0·6172 *s*	Mittel	0·2592 ± 0·00006
6	0·6131	Mol. pro Liter	0·01807 ± 0·000004
7	0·6150 *s*		
8	0·6158		Ber. Gewicht *AgSCN* von 100 ccm Lösung
9	0·6200 *s*		
Mittel	0·6160 ± 0·00073		
		Mittel	0·3568 ± 0·00073
		Mol. pro Liter	0·02149 ± 0·000044.

In den obigen Tabellen sind diejenigen Versuche, bei welchen der Sättigungszustand von einer höheren Temperatur aus erreicht wurde, mit einem kleinen *s* bezeichnet. Obwohl diese Werte im Vergleich mit den übrigen durchschnittlich etwas höher (im allgemeinen 1 bis 4 pro Mille) bei allen den Salzen und Salzpaaren sind, ist jedoch der Unterschied nur in einem Fall, nämlich bei dem Sulfocyanat in reinem Wasser, bedeutend. Hier beträgt die Differenz zwischen den Mittelwerten für die über- und untersättigten Lösungen ein ganzes Prozent. Dementsprechend, also wegen der Schwierigkeit der Sättigung, welche von der Ausscheidung des Salzes in grösseren Krystallen herrührt, hat der allgemeine Mittelwert eine mittlere Abweichung von etwa zwei pro Mille, während diese in fast allen anderen Fällen nur ein pro Mille beträgt.

[1] Ausgelassen in der Berechnung des Mittelwertes.

Zum Schluss seien die endgültigen Löslichkeitswerte mit den entsprechenden Löslichkeitsverminderungen (welche bei den späteren Berechnungen hauptsächlich in Betracht kommen) zusammengestellt.

Zusammenstellung der Löslichkeitswerte.

Löslichkeit	von $TlCl$	von $TlSCN$
In reinem Wasser	$0{\cdot}02523 \pm 0{\cdot}0_4 28$	$0{\cdot}02773 \pm 0{\cdot}0_4 53$
Neben $TlBrO_3$	$0{\cdot}01952 \pm 0{\cdot}0_4 21$	$0{\cdot}02210 \pm 0{\cdot}0_4 10$
Verminderung	$0{\cdot}00571 \pm 0{\cdot}0_4 35$	$0{\cdot}00563 \pm 0{\cdot}0_4 54$
	von $TlCl$	von $TlBrO_3$
In reinem Wasser	$0{\cdot}02523 \pm 0{\cdot}0_4 28$	$0{\cdot}02216 \pm 0{\cdot}0_4 25$
Neben $TlSCN$	$0{\cdot}01807 \pm 0{\cdot}0_4 04$	$0{\cdot}01496 \pm 0{\cdot}0_4 18$
Verminderung	$0{\cdot}00716 \pm 0{\cdot}0_4 28$	$0{\cdot}00720 \pm 0{\cdot}0_4 31$
	von $TlSCN$	von $TlBrO_3$
In reinem Wasser	$0{\cdot}02773 \pm 0{\cdot}0_4 53$	$0{\cdot}02216 \pm 0{\cdot}0_4 25$
Neben $TlCl$	$0{\cdot}02149 \pm 0{\cdot}0_4 44$	$0{\cdot}01567 \pm 0{\cdot}0_4 15$
Verminderung	$0{\cdot}00624 \pm 0{\cdot}0_4 69$	$0{\cdot}00649 \pm 0{\cdot}0_4 29$.

5. Berechnung der Dissociation.

Wir wollen nun aus diesen Zahlen den Dissociationsgrad (a_0) der drei Salze in gesättigter Lösung in reinem Wasser berechnen. Dazu bedienen wir uns der vier Gleichungen, welche schon in dem ersten Kapitel dieser Abhandlung als Ausdrücke der Löslichkeitsprinzipe angeführt worden sind. Wir setzen der Kürze wegen:

$$m_0 - m = d$$

und

$$m_0' - m' = d'.$$

Man eliminiert nun a_0 zwischen Gleichungen (1) und (3), und a_0' zwischen (2) und (4). Mittels der zwei resultierenden Gleichungen eliminiert man noch a' und löst nach a auf. Durch Substitution dieser Werte in Gleichung (1) erhält man den folgenden Ausdruck für a_0:

$$a_0 = \frac{1}{m_0}\left[d + \frac{4dd' + d'^2 - d^2}{4d} + \sqrt{dd' + \left(\frac{4dd' + d'^2 - d^2}{4d}\right)^2}\right]$$

Eine symmetrische Formel (mit den Strichen umgekehrt) gilt für a_0'.

Die Berechnung der Dissociation nach diesen Formeln ergab nun die folgenden Werte. Jedem Dissociationswerte ist sein Präzisionsmass, den mittleren Abweichungen der betreffenden Löslichkeiten entsprechend, beigefügt.

$100 a_0$ für $TlCl$ aus den $TlSCN$-versuchen: $86{\cdot}5 \pm 0{\cdot}7$

$100 a_0$ für $TlCl$ aus den $TlBrO_3$-versuchen: $86{\cdot}5 \pm 0{\cdot}4$

$100 a_0$ für $TlSCN$ aus den $TlCl$-versuchen: $86{\cdot}7 \pm 0{\cdot}4$
$100 a_0$ für $TlCSN$ aus den $TlBrO_3$-versuchen: $86{\cdot}6 \pm 0{\cdot}4$

$100 a_0$ für $TlBrO_3$ aus den $TlCl$-versuchen: $89{\cdot}9 \pm 0{\cdot}4$
$100 a_0$ für $TlBrO_3$ aus den $TlSCN$-versuchen: $91{\cdot}1 \pm 0{\cdot}7$

Daraus ergeben sich als endgültige wahrscheinlichste Werte der Dissociation: für $TlCl$ $86{\cdot}5 \pm 0{\cdot}3$; für $TlSCN$ $86{\cdot}6 \pm 0{\cdot}3$ und für $TlBrO_3$ $90{\cdot}2 \pm 0{\cdot}4$.

6. Die Gültigkeit der Löslichkeitsprinzipe.

Von viel grösserem Interesse als die Werte selbst ist aber die Übereinstimmung zwischen den unabhängigen Versuchen jedes Paares. Diese ist bei den zwei ersten Paaren zufälligerweise vollkommen, und bei dem letzten noch innerhalb der Versuchsfehler. Es ist dadurch der Schluss gerechtfertigt, dass die Löslichkeitsprinzipe streng gültig sind.

Betrachten wir die Berechtigung dieses Schlusses näher. Die Gültigkeit der zwei Löslichkeitsprinzipe ist in der Berechnung der Dissociationswerte angenommen worden. Die berechneten Werte (a_0, a_0', a und a') sind also nach Definition diejenigen Werte der Dissociation, welche bestehen müssen, wenn die Löslichkeitsprinzipe gelten sollen. Ob sie in der That die wirklichen sind, kann natürlich aus einem einzelnen Versuche nicht geschlossen werden. Es hat sich aber erwiesen, dass diejenigen Dissociationswerte, welche in einem Falle den Forderungen der Löslichkeitsprinzipe genügen, soweit sie vergleichbar, mit denen identisch sind, welche diese Bedingung in einem anderen unabhängigen Falle erfüllen — einem Falle, wo eins der zwei Salze chemisch verschieden und von verschiedener Löslichkeit ist. Dadurch ist die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen bewiesen. Man kann die Sache auch etwas anders darstellen, nämlich, die Übereinstimmung der a_0-Werte bedingt die Identität der Grösse $m_0{}^2 a_0{}^2$ in den zwei Fällen. Nun ist diese Grösse gleich dem Produkt der Ionen ($ma[ma + m'a']$ in Gegenwart eines Salzes, $m_1 a_1 [m_1 a_1 + m'' a'']$ in der des zweiten) definiert worden. Daraus folgt die Gleichheit der zwei Produkte und somit die Gültigkeit des zweiten Prinzipes. Das erste Prinzip ergiebt sich in ähnlicher Weise als Folge der Übereinstimmung der a_0 und deshalb der $m_0(1 - a_0)$ Werte.

Mit diesem Beweis der Gültigkeit der Löslichkeitsprinzipe bei den drei Salzen bis zu einer Gesamtkonzentration von etwa 0·04-normal war der ursprüngliche Zweck unserer Arbeit erreicht. Es schliesst sich aber daran eine Sache von vielleicht noch grösserer Wichtigkeit, deren Unter-

suchung wir nicht unterlassen durften, nämlich die Frage der Zuverlässigkeit der aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten Dissociationswerte. Die Möglichkeit einer Kontrolle der Dissociationswerte durch verschiedene Versuche ist eine Eigentümlichkeit der Löslichkeitsmethode. Denn jede physikalische Methode, wie Leitfähigkeit, Gefrierpunkt, führt bloss auf einen einzigen Dissociationswert, dessen Richtigkeit nur aus seiner Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Methoden beurteilt werden kann. Da nun die Dissociationswerte für die drei Thalliumsalze aus zwei unabhängigen übereinstimmenden Versuchsreihen nach der Löslichkeitsmethode erhalten worden sind, so sind sie fast sicherlich richtig, und Werte nach anderen Methoden können durch Vergleich mit diesen geprüft werden. Wir haben daher die elektrische Leitfähigkeit derselben drei Salze gemessen und ihre Dissociation daraus berechnet.

7. Die elektrische Leitfähigkeit der Salze und die daraus berechneten Dissociationswerte.

Um vergleichbare Dissociationswerte nach der Leitfähigkeitsmethode zu erhalten, haben wir die molekulare Leitfähigkeit der Salze in gesättigter Lösung bei 39·75°, und in verdünnter, nämlich $^1/_{1000}$- und $^1/_{1667}$-normaler Lösung bei derselben Temperatur gemessen. Allerdings ist der Grenzwert bei diesen letzten Verdünnungen noch nicht erreicht. Der Unreinigkeiten des Wassers wegen ist aber die Messung in noch verdünnteren Lösungen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, und Kohlrausch ist der einzige Forscher, der solche Lösungen schon untersucht hat. Allein seine Versuche zeigen, dass die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit zwischen einer Verdünnung von 1000 Litern zum Beispiel und der äussersten Verdünnung erstens klein (etwa 2 %), und zweitens ungefähr gleich bei allen binären Salzen ist. Eine Extrapolation kann daher mit einem bedeutenden Fehler nicht behaftet sein.

Die vollständige Formel zur Berechnung der Dissociation lautet also wie folgt:

$$a_0 = \frac{\frac{1}{m_0}(\lambda_{m_0} - \lambda_w)}{kv(\lambda_v - \lambda_w)} = \frac{\mu_{m_0}}{k\mu_v}. \quad (5)$$

m_0 und a_0 haben darin ihre frühere Bedeutung, v ist die gewählte grosse Verdünnung (1000 resp. 1667 Liter), λ_{m_0} und λ_v sind die entsprechenden spezifischen Leitfähigkeiten, λ_w ist diejenige des Wassers, μ_{m_0} und μ_v sind die molekularen Leitfähigkeiten und k ist die Konstante, durch welche die Extrapolation auf den Grenzwert gemacht wird.

Bei der Bestimmung des Wertes dieser Konstante wurden die sämtlichen Versuche von Kohlrausch[1]) mit einwertigen Salzen, zehn an der Zahl, berücksichtigt. Drei von diesen sind aber in der Berechnung des Mittelwerts ausgelassen worden, und zwar aus folgenden Gründen: Kaliumacetat, weil es organisch ist, und Kaliumchlorat und Lithiumchlorid, weil die Resultate damit anormal sind, indem ein Maximalwert selbst bei der Verdünnung von 100000 Litern nicht erreicht wird. Aus den sieben übrigen Versuchen ergiebt sich als der wahrscheinlichste Wert von k zwischen 1000 Litern und der grössten Verdünnung: 1·0175, zwischen 1667 Litern und derselben: 1·0125. Die mittlere Abweichung des ersten Wertes beträgt $\pm$ 0·0015, die des zweiten $\pm$ 0·0010.

Die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen geschah nach der üblichen Kohlrauschschen Methode in einem Widerstandsgefäss von der von Arrhenius angegebenen Form. Die Lösungen, sowohl die gesättigten wie die verdünnteren, wurden durch Auswägen der Substanzen und Auflösen in geeigneten Mengen Wasser hergestellt. Wie bei den Löslichkeitsversuchen bezieht sich der angegebene Molekulargehalt auf diejenige Menge Wasser, welche bei 39·75° den Raum eines Liters ausfüllt. Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers wurde stets gemessen. Sie lag bei 40° in allen Fällen zwischen 1·7 und $2{\cdot}4 \times 10^{-10}$. Um die Resultate möglichst zu kontrollieren, wurden die verschiedenen Lösungen dreimal frisch bereitet, und zwei Portionen jeder Lösung mit verschiedenen eingeschalteten Widerständen gemessen.

Die drei folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Messungen. Die Zahlen stellen die molekulare Leitfähigkeit des Salzes in Quecksilbereinheiten bei den drei Konzentrationen m_0, $^1/_{1000}$, und $^1/_{1667}$ bei 39·75° dar.

Leitfähigkeit von $TlCl$ ($m_0 = 0{\cdot}02523$).

	μ_{m_0}	μ_{1000}	μ_{1667}
Erste Lösung	157·8	178·9	180·5
Zweite Lösung	158·2	179·4	180·5
Dritte Lösung	158·2	179·7	—
Mittelwert	158·1	179·3	180·5
Mittlere Abw.	0·10	0·18	0·00

Leitfähigkeit von $TlSCN$ ($m_0 = 0{\cdot}02773$).

	μ_{m_0}	μ_{1000}	μ_{1667}
Erste Lösung	145·9	166·9	168·0
Zweite Lösung	145·3	167·2	167·3
Dritte Lösung	145·3	167·1	—
Mittelwert	145·5	167·1	167·7
Mittlere Abw.	0·16	0·06	0·25

[1]) Wied. Ann. **26**, 195.

Leitfähigkeit von $TlBrO_3$
($m_0 = 0.02216$)

	μ_{m_0}	μ_{1000}	μ_{1667}
Erste Lösung	141·3	155·5	156·3
Zweite Lösung	140·6	155·4	156·5
Dritte Lösung	140·5	155·4	—
Mittelwert	140·8	155·4	156·4
Mittlere Abw.	0·19	0·02	0·07.

Durch Extrapolation mittels der Konstanten k erhält man nun zwei gut übereinstimmende Werte für μ_∞, aus deren Mittel man die Dissociation (a_0) der Salze berechnet.

Dissociation der Salze.

Salz	μ_∞ von μ_{1000}	μ_∞ von μ_{1667}	μ_∞ : Mittel	Dissociation [1]
TlCl	182·4	182·8	182·6	86·6 ± 0·1
TlSCN	170·0	169·8	169·9	85·6 ± 0·1
$TlBrO_3$	158·1	158·3	158·2	89·0 ± 0·1.

8. Übereinstimmung der Dissociationswerte nach den zwei Methoden.

Es bleiben nur noch die Dissociationswerte aus den Löslichkeitsmessungen miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zwecke sind die Ergebnisse der zwei Methoden in der folgenden Tabelle in parallelen Kolumnen zusammengestellt.

Dissociation der Salze nach zwei Methoden.

Salz	Dissociation aus der Löslichkeitsbeeinflussung	Dissociation aus der elektrischen Leitfähigkeit
TlCl	86·5 ± 0·3	86·6 ± 0·1
TlSCN	86·6 ± 0·3	85·6 ± 0·1
$TlBrO_3$	90·2 ± 0·4	89·0 ± 0·1

Die Übereinstimmung zwischen den zwei Reihen ist bei dem ersten Salze vollständig, und die Differenz bei den zwei letzten noch innerhalb der möglichen Versuchsfehler. Denn, wenn diese Differenz auch ein wenig grösser ist als nach den Werten der mittleren Abweichungen wahrscheinlich erscheint, so muss man sich doch darin erinnern,

[1] Die mittleren Abweichungen dieser Werte sind der kleinen Anzahl der Messungen wegen nicht für jedes Salz einzeln berechnet, sondern als gleich bei den drei Salzen angenommen und durch die Betrachtung der Abweichungen aller Leitfähigkeitsmessungen bei jeder bestimmten Verdünnung abgeleitet worden.

dass diese Abweichungen nur ein Mass der veränderlichen Fehler sind, und dass sie nichts bezüglich irgend welcher konstanten Fehler der Methoden, z. B. der Möglichkeit, dass die Extrapolationskonstante bei den Thalliumsalzen etwas verschieden von derjenigen bei den von Kohlrausch untersuchten Salzen sei, anzeigen.

Es ist also durch unsere Versuche bewiesen, dass die Löslichkeits- und die Leitfähigkeitsmethode der Bestimmung der Dissociation auf die gleichen Resultate führen. Es ist aber wichtig, die Umstände und die Grenzen, unter welchen der Beweis dieses Satzes zutrifft, genau zu bezeichnen. Die Beweisführung beschränkt sich auf drei Salze, jedoch Salze von sehr verschiedener chemischer Natur und von etwas verschiedener Löslichkeit und Dissociation. Die Verallgemeinerung dieses Resultates bezüglich anderer ähnlichen binären Salze scheint daher berechtigt. Es ist aber weiter zu bemerken, dass die Konzentration unserer Lösungen 0·03-normal nicht übertraf. Eine Ausdehnung des Satzes auf Lösungen von erheblich grösseren Konzentrationen ist vorläufig unberechtigt. Dazu sind weitere Versuche notwendig. Endlich sei es erwähnt, dass die numerische Grenze, innerhalb welcher wir die Genauigkeit des Satzes geprüft haben, etwa ein Prozent beträgt.

Es muss noch ein Wort betreffend des Widerspruchs dieses Schlusses mit dem aus gewissen früheren Löslichkeitsversuchen [1]) gezogenen hinzugefügt werden. Wie ausdrücklich hervorgehoben wurde [2]), beruhten die Folgerungen und Dissociationswerte jener Abhandlung auf der Annahme der Gleichheit der Dissociation von Thalliumchlorür und den Alkalichloriden, eine Annahme, welche damals wahrscheinlich erschien. Seitdem ist aber durch die Messungen von Goodwin [3]) über elektromotorische Kraft und Leitfähigkeit und durch diese Arbeit selbst bewiesen worden, dass jene Annahme falsch ist. Damit fällt der auf ihr begründete Schluss bezüglich der Ungültigkeit der aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Dissociationswerte.

9. Schluss.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Im Falle von drei verschiedenen Salzen, welche eine Löslichkeit von 0·022- bis 0·028-normal besitzen, ist bewiesen worden, erstens, dass die zwei Prinzipe der Löslichkeitsbeeinflussung gültig sind, und zweitens, dass die mittels der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen

---

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 613. [2]) loc. cit. **9**, 610.
[3]) Diese Zeitschr. **13**, 610.

Dissociationswerte mit den aus den Löslichkeitsversuchen berechneten übereinstimmen.

Durch diese Bestätigung der Richtigkeit der Dissociationswerte nach der Leitfähigkeitsmethode ist es auch endgültig festgestellt, dass das Massenwirkungsgesetz auf die Änderung der Dissociation von Salzen mit der Verdünnung nicht anwendbar ist, denn die früher mögliche Erklärung, dass der scheinbare Widerspruch der Thatsachen mit diesem Gesetze von der Unrichtigkeit des Dissociationswertes herrühre, ist unzulässig geworden. In Bezug auf die Anwendbarkeit dieses Gesetzes auf die Dissociation von Salzen steht also, wie Goodwin vermutete, die Sache folgendermassen: Das Produkt der Mengen der Ionen steht bei verschiedenen Verdünnungen nicht in einem konstanten Verhältnisse zu der Menge des undissociierten Salzes. Wohl aber hat das jeder Menge undissociierten Salzes entsprechende Produkt der Ionen einen bestimmten Wert, welcher von den relativen Mengen der zwei Ionen ganz unabhängig ist.

Endlich sei bemerkt, dass weitere Löslichkeitsversuche in derselben Richtung von Wichtigkeit wären, nämlich zur Entscheidung der Fragen, bis zu wie grossen Konzentrationen die Löslichkeitsprinzipe und die Dissociationswerte aus der Leitfähigkeit gültig sind. Da die Dissociationswerte für drei Salze in gesättigter Lösung durch diese Arbeit schon ermittelt worden sind, wäre eine solche Untersuchung viel weniger mühsam.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, November 1894.

Über die Volumenänderungen bei der Neutralisation.

Von

G. Tammann.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich betreffs der Volumenänderungen bei der Neutralisation, sowie bei der Bildung und beim Verdünnen von Lösungen eine Ansicht geäussert, die der allgemein verbreiteten direkt entgegengesetzt ist. Jene Volumenänderungen betrachte ich als hauptsächlich dem Lösungsmittel eigentümlich, veranlasst durch Druckänderungen in demselben, während man gewöhnlich dieselben als der gelösten Substanz zukommend betrachtet. Schreibt man wie üblich dem Lösungsmittel in der Lösung das von ihm in reinem Zustande eingenommene Volumen zu, so erhält man häufig für das Volumen des gelösten Stoffes negative Volumina. Solche Resultate beweisen, dass die übliche Anschauungsweise ganz unzulässig ist. Man hat dieselbe aber nicht aufgegeben, weil man keinen Weg besass, die Drucke in den Lösungen mit dem im Lösungsmittel zu vergleichen. Da wir jetzt einen solchen besitzen, das heisst angeben können, um wie viel Atmosphären der innere Druck in einer Lösung grösser ist als der im Lösungsmittel, so scheint es an der Zeit, die Frage, ob die erwähnten Volumenänderungen dem gelösten Stoffe oder dem Lösungsmittel oder beiden zukommen, näher zu prüfen.

Das Resultat dieser Prüfung kann man dahin formulieren, dass in vielen Fällen das Gegenteil der allgemein verbreiteten Ansicht richtiger ist, als diese selbst.

Betrachtet man jene Volumenänderungen als nur hervorgerufen von Druckänderungen in den Lösungen, die man auf anderem Wege bestimmen kann, so stimmen diese häufig mit den direkt beobachteten Volumenänderungen überein. Die Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen, mit denen die Druckdifferenzen ΔK behaftet sind. Hieraus ist zu schliessen, dass in solchen Fällen die Volumenänderung, die der gelöste Stoff, oder richtiger, die das scheinbare Volumen desselben in

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 689. 1893.

der Lösung erleidet, gegenüber denen des Lösungsmittels durchaus sekundärer Natur sind.

Dass die Volumenänderungen bei der Neutralisation in der That durch Druckänderungen in den Lösungen veranlasst werden, das beweisen ferner die Abhängigkeit derselben von der Konzentration und insbesondere von der Temperatur. Bekanntlich hängen die Volumenänderungen, die Wasser bei der Kompression erfährt, in sehr charakteristischer Weise von der Temperatur ab; dieselben nehmen von 0° mit steigender Temperatur bis 50° ab, späterhin zu. In derselben Weise hängen die Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Temperatur ab.

1. Um die Volumenänderung der Volumeneinheit einer Lösung bei Änderung des äusseren Druckes zu erfahren, kann man, wie früher[1]) gezeigt wurde, folgendermassen verfahren. Bedeutet ΔK die Differenz der Binnendrucke der Lösung und des Lösungsmittels unter dem äusseren Druck $p = 0$, p die Änderung des äusseren Drucks, μ den Kompressionskoëffizienten des Lösungsmittels, $\mu = \frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ und $v_{\Delta K}$ das spezifische Volumen des Lösungsmittels beim äusseren Druck von ΔK Atmosphären, so entspricht der Steigerung des Binnendrucks in der Lösung von $K + \Delta K$ auf $K + \Delta K + p$ die Volumenänderung:

$$\Delta v = \frac{1}{v_{\Delta K}} \int_{\Delta K}^{\Delta K + p} \mu dp$$

Oder um Δv graphisch zu ermitteln, muss man auf der Isotherme des Lösungsmittels die den Drucken ΔK und $\Delta K + p$ entsprechenden Volumina aufsuchen, ihre Differenz, dividiert durch das spezifische Volumen des Lösungsmittels unter dem äusseren Druck ΔK, ergiebt die gesuchte Volumenänderung Δv der Volumeneinheit der Lösung.

In ganz analoger Weise verfährt man bei der Bestimmung der Volumeneinheit-Lösung, wenn sich der innere Druck derselben allein ändert. Soll z. B. die Lösung auf den Binnendruck des Lösungsmittels gebracht werden, $p = 0$, so ist

$$\Delta v = \frac{1}{v_{\Delta K}} \int_{K + \Delta K}^{K} \mu dK.$$

Berechnet man aus den Messungen von Amagat[2]) die Kompressi-

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 183. 1894.

[2]) Ann. de chim. et de phys. (29) **6**, 505. 1893.

bilitätskoëffizienten des Wassers bei 20° für um je 100 Atm. verschiedene Drucke von 1—1000 Atmosphären, und stellt dieselben in ihrer Abhängigkeit vom Druck graphisch dar, so lässt sich die erhaltene Kurve durch folgende Gleichung für das gegebene Intervall gut darstellen:

$$\mu \times 10^{-7} = \frac{0\cdot13165}{2783 + p}.$$

Als Bestimmungsstücke wurden gewählt:

$$\mu_1 = 401 \times 10^{-7} \quad p_1 = 500$$
$$\mu_2 = 348 \times 10^{-7} \quad p_2 = 1000.$$

Nach Integration ergiebt obige Gleichung:

$$\Delta v = 0\cdot30313 \log \frac{2783 + p}{2784}.$$ [1])

Folgende Zusammenstellung der von Amagat an Wasser bei 20° für Drucksteigerungen um p Atm. bestimmten Volumenänderungen in cbcm mit den nach obiger Formel berechneten zeigt befriedigende Übereinstimmung, auch für Drucke höher als 1000 Atm.

p	Δv ber.	Δv Amagat	Δ
100	0·00460	0·00464	+ 0·00004
300	0·01343	0·01335	— 0·00008
600	0·02565	0·02559	— 0·00006
900	0·03684	0·03682	— 0·00002
2000	0·07124	0·07130	+ 0·00006
3000	0·09624	0·09605	— 0·00019

Mit Hilfe dieser Formel sind die folgenden Rechnungen angestellt worden. Denken wir uns in der Säure- und Basislösung, das Volumen jeder derselben betrage bei 20° 1 Liter, den Binnendruck auf den des Lösungsmittels gebracht. Diesen Druckänderungen entsprächen die Volumenänderungen-Ausdehnungen Δv_A und Δv_B. Mischt man hierauf die Lösungen, so bildet sich die Salzlösung. Lässt man den Binnendruck bis zu dem der entstandenen Salzlösung wachsen, so tritt eine Volumenkontraktion Δv_S ein. Die Summe dieser Volumenänderungen $\Delta v_A + \Delta v_B - \Delta v_S$ giebt die Volumenänderung, welche der Änderung des Binnendrucks bei der Neutralisation entspricht.

Im folgenden ist die Rechnung für die Neutralisation von Natron und Kalilauge mit Salzsäure ausgeführt. Die betreffenden ΔK sind aus

[1]) Das spezifische Volumen des Wassers bei 20° ist genau 1·00164, dasselbe wurde gleich der Einheit gesetzt. Für Änderungen des inneren Drucks ist an Stelle von p: ΔK und für Δv: Δvmal dem spezifischen Volumen des Wassers für den Anfangsdruck in der Lösung zu setzen.

den Kurven der spezifischen Volumina für Lösungen unter dem Druck 1 Atm. abgeleitet. Für *KCl*-, *NaCl*- und *HCl*-Lösungen sind dieselben früher schon angegeben[1]), für Natron und Kalilauge sind die spezifischen Volumina noch nicht publiziert worden.

	KCl	*NaOH*	*KOH*		*NaCl*	*KCl*
n_v	ΔK	ΔK	ΔK	n_v	ΔK	ΔK
0·5	163	424	365	0·25	143	112
1·0	322	800	646	0·5	286	225

Volumenänderung bei 20° bei der Mischung von	Δv_A	Δv_B	$-\Delta v_S$	ber.	gef.
1 Liter 0·5 *NaOH* mit 1 Liter 0·5 *HCl*	7·5	18·3	— 13·3	+ 12·5	+ 10·0
1 „ 1·0 „ „ 1 „ 1·0 „	14·6	32·1	— 26·2	+ 20·5	+ 19·6
1 „ 0·5 *KOH* „ 1 „ 0·5 *HCl*	7·5	15·9	— 10·4	+ 13·0	+ 10·2
1 „ 1·0 „ „ 1 „ 1·0 „	14·6	26·7	— 20·8	+ 20·5	+ 20·0

Man bemerkt, dass die berechneten Volumenänderungen durchweg etwas grösser sind als die gefundenen; wir hätten daraus, falls die benutzten ΔK fehlerlos wären, den Schluss zu ziehen, dass das scheinbare Volumen der Wasserionen in der Lösung grösser ist als das der Wassermoleküle, doch da unsere ΔK bis zu 5% ihres Wertes fehlerhaft sein können, so kann man betreffs dieser Volumenänderung zu einem sicheren Schluss nicht gelangen. Die angestellte Rechnung lehrt aber eins, nämlich dass die Volumenänderungen bei der Neutralisation in erster Linie von den Druckänderungen, denen das Lösungsmittel beim Neutralisationsvorgang ausgesetzt ist, abhängen. Die Änderungen des scheinbaren Volumens der gelösten Substanz sind in diesen Fällen gegenüber jenen nur Grössen sekundärer Ordnung.

2. Die Volumenänderungen bei der Neutralisation nehmen, wenn man dieselben auf solche Volumina, die gleiche Grammäquivalente enthalten, bezieht, mit steigender Konzentration durchweg ab (siehe die vorige Mitteilung). Dieses Verhalten lässt sich auf Grund oben dargelegter Anschauungen voraussehen.

Setzen wir voraus, dass ΔK proportional der Konzentration wächst. Die Volumenänderung bei der Neutralisation können wir angenähert durch folgende, aus dem Vorhergehenden verständliche Gleichung darstellen: $\Delta v = \mu \times 10^{-7}\, V[{}^1/_2\,(\Delta K_A + \Delta K_B) - \Delta K_S]$

V bedeutet das Volumen der ursprünglichen Lösungen, μ den mittleren Kompressibilitätskoëffizienten zwischen den Druckgrenzen ${}^1/_2\,(\Delta K_A + \Delta K_B)$ und ΔK_S. Berechnet man nun die Volumenänderung Δv für solche Volumina, die der Konzentration reziprok sind, so wird das Produkt

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 178 und **14**, 167.

aus dem Volumen mal der Binnendruckdifferenz unabhängig von der Konzentration, und Δv hängt einzig und allein von μ ab, μ nimmt aber mit steigendem äusseren Druck, also auch mit steigendem ΔK ab.

Die Volumenänderungen bei der Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure nimmt, wie wir früher sahen (vorige Mitteilung), von normalen bis zu 0·005-normalen Lösungen um 22 % zu. Der mittlere Kompressibilitätskoëffizient der Lösungen nimmt innerhalb desselben Konzentrationsintervalles um nur 15 % zu. Die Differenz von 7 % ist dem Umstande zuzuschreiben, dass $\Delta K \times V$ für jede einzelne Lösung nicht ganz unabhängig von der Konzentration ist. In der That nimmt ΔK bei allen Elektrolyten nicht proportional der Konzentration, sondern etwas verlangsamt zu, so dass $\Delta K \times V$ mit steigender Verdünnung etwas anwächst.

3. In ganz ähnlicher Weise kann man auch zeigen, dass die Volumänderungen bei der Neutralisation von der Temperatur in derselben Weise abhängen müssen, in der μ von der Temperatur abhängt.

Da die Kurven, die μ in seiner Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, bei verschiedenen Drucken sehr annähernd parallel verlaufen (Amagat[1]), und ΔK für viele Lösungen fast unabhängig von der Temperatur ist, so müssen Δv und μ in gleicher Weise von der Temperatur abhängen.

μ ändert sich in sehr charakteristischer Weise mit der Temperatur; zuerst beginnend bei 0° nimmt μ bis zu ca. 50° um 14 % ab, von 50° beginnt μ wieder zu wachsen, bei 100° hat μ um ca. 6 % zugenommen.

Im folgenden findet man die Volumenänderungen für Temperaturen von 0 bis 30°, die bei der Neutralisation von 1 kg Salzsäurelösung, enthaltend 1 g-M. HCl in 1 kg Lösung, mit 1 kg äquivalenter Natronlauge auftreten. Die spezifischen Volumina von Natronlauge und Salzsäure sind den Bestimmungen von E. Schulze[2]), die für Chlornatriumlösungen den Bestimmungen von Marignac[3]) entnommen.

t =	0°	10°	20°	30°
Δv =	20·9	20·1	19·2	18·7

Demnach wächst Δv von 30° bis 0° um 11 % seines anfänglichen Wertes, μ nimmt bei derselben Temperaturerniedrigung um 10 % zu (Amagat).

[1]) l. c.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 167. 1882.

[3]) Arch. des sc. physiq. et naturelles **75**, 273—303. 1870.

Für Temperaturen von 100° bis 140° berechnen sich aus den Bestimmungen des Herrn cand. chem. Karl Zepernick für obige Lösungen folgende Volumänderungen:

t =	100°	110°	120°	130°	140°
Δv =	18·7	20·0	22·5	25·4	25·7.

Δv nimmt von 100° bis 140° um 37%, μ um ca. 30% (Amagat) zu.

Betrachtet man die Volumenänderungen bei der Neutralisation als bedingt durch Druckänderungen in den Lösungen, so folgt hieraus mit Notwendigkeit jener Parallelismus zwischen der Temperaturabhängigkeit der Volumenänderungen bei der Neutralisation und derjenigen der Volumenänderungen von Lösungen bei gleichen Druckänderungen. Dieser Parallelismus wird in allen denjenigen Fällen bestehen, für die die Parallelität der thermodynamischen Oberflächen der Lösungen und des Lösungsmittels für weite Temperaturintervalle zutrifft.

Schreibt man dagegen die Volumenänderungen bei Lösungen ausschliesslich oder vorzugsweise der gelösten Substanz zu, so dürfte man wohl nicht in der Lage sein, die Abnahme derselben bis 50° zu erklären.

Die geschilderte Abhängigkeit der Volumenänderung von der Temperatur findet sich natürlich nur beim Lösungsmittel Wasser. Bei allen anderen Lösungsmitteln müssen die Volumänderungen mit steigender Temperatur durchweg zunehmen, sowie die Kompressionskoëffizienten aller Flüssigkeiten mit Ausnahme des Wassers mit steigender Temperatur durchweg zunehmen.

4. Mischt man sehr verdünnte Lösungen, die 1 g-Äquivalent Säure im Volumen $\frac{v}{2}$ und ebensoviel Basis im gleichen Volumen enthalten, so dehnt sich das Gemisch bei der Neutralisation um 24 cbcm aus (siehe die vorige Mitteilung). Diese Ausdehnung entspricht der Verringerung des Binnendrucks um ΔK_n Atm., die veranlasst wird durch den Übergang von je einem g-Äquivalent Hydroxyl und Wasserstoffionen in Wasser

$$\Delta v = \mu_{\frac{\Delta K_n}{2}} \times V \times \Delta K_n$$

Hieraus berechnet sich der Druck, den 1 g-Äquivalent der Wasserionen gelöst in einem Liter Wasser ausübt, zu ca. 500 Atm.

$$24 \text{ cbcm} = 480 \times 10^{-4} \text{ cbcm} \times \Delta K_n.$$

Fanjung[1]) sowie Drude und Nernst[2]) haben berechnet, dass bei der Spaltung verschiedenster binärer Elektrolyte in ihre Ionen eine

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 700. 1894.

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 79. 1894.

Kontraktion der Lösung von 8—12 cbcm pro g-Äquivalent im Liter eintrat. Dieser Volumenänderung entspricht ein Binnendruckszuwachs von 190—250 Atm. bei der Spaltung eines g-Äquivalents eines binären Elektrolyten in seine Ionen. Die Ausnahmestellung der Wasserionen, sowie der Umstand, dass die Druckänderung bei anderen binären Elektrolyten recht verschieden sind[1]), müssen natürlich befremden, wenn man dieselben als Elektrostriktionen auffasst.

Man braucht aber diese Auffassung, die mir fast gleichzeitig von W. Nernst und J. H. van't Hoff persönlich mitgeteilt wurde, durchaus nicht fallen zu lassen, wenn man sich auf meinen Standpunkt stellt und die Binnendrucke in den Lösungen genauer berücksichtigt.

Bei der Bildung von Wasser aus seinen Ionen bildet sich das Lösungsmittel, wodurch die Lösung etwas verdünnt wird, die diesen Vorgang begleitende Binnendrucksänderung entspricht also fast genau dem durch die Ionen des Wassers bedingten Binnendruck. Im anderen Falle, wenn ein Salz in seine Ionen zerfällt, so tritt hierbei eine Änderung des Binnendrucks ein, die gleich ist dem Binnendrucke des in Ionen gespaltenen Salzes minus dem durch das nicht dissociierte Salz hervorgerufenen Binnendruck. Den Binnendruck, den verschiedene Ionen durch ihre gegenseitige Anziehung aufs Lösungsmittel ausüben, wollen wir für alle Ionen gleich dem der Wasserionen setzen. Die Binnendrucksvermehrung, die 1 g-Molekül eines Nichtelektrolyten im Liter Wasser gelöst veranlasst, beträgt im Mittel ca. 300 Atm. (Dieser Mittelwert wurde aus den Bestimmungen der Wärmeausdehnung von Lösungen zahlreicher Nichtelektrolyte abgeleitet.) Nehmen wir an, dass dieser Mittelwert gleich dem für die nicht dissociierten Elektrolyten ist, dann steigt beim Zerfall eines binären Elektrolyten in seine Ionen der Binnendruck in der Lösung um ca. 200 Atm., was einer Kontraktion von etwa 9—10 cbcm entspricht.

Die von Nernst und Drude sowie Fanjung berechneten Volumenänderungen bei der Dissociation binärer Elektrolyte können natürlich nicht bei verschiedenen Elektrolyten gleich sein, wenn auch die Ionen verschiedener Elektrolyte durch ihre gegenseitigen Anziehungen auf das Lösungsmittel die gleichen Drucke ausüben sollten, da die nicht dissociierten Moleküle recht verschiedene ΔK besitzen, die um jenen Mittelwert pro g-Molekel 300 Atm. schwanken.

Aus diesen Betrachtungen folgt die Möglichkeit gleicher Druckwirkungen äquivalenter Mengen von Ionen. Der Umstand, dass die

[1]) Die Differenzen übersteigen weit die durch Beobachtungsfehler veranlassten.

Volumenänderungen bei der Neutralisation bei wachsender Verdünnung einem gleichen Grenzwert zustreben, sowie der, dass sich auch die auf anderen Wegen bestimmten Volumenänderungen bei der Dissociation mit diesem Grenzwert vereinigen lassen, sprechen mit einiger Wahrscheinlichkeit für gleiche Druckwirkungen äquivalenter Mengen von Ionen. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel spezifische Anziehungskräfte wirken, die innerhalb gewisser Gruppen von Ionen sehr annähernd gleich sind. Darauf weisen die allerdings noch wenig bekannten stöchiometrischen Verhältnisse der ΔK-Werte, eruiert auf Grund der Wärmeausdehnungen hin. Sollten spezifische, nicht elektrische Anziehungen zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel fehlen, dann würden sich betreffs der Wärmeausdehnungen und der Kompressibilitätskoëffizienten bei Lösungen, die nur Ionen enthalten, sehr einfache Verhältnisse zeigen. Bei Lösungen, die äquivalente Mengen von Ionen enthalten, würden die thermodynamischen Oberflächen kongruieren.

Zur Entscheidung über diesen Punkt sind Bestimmungen der Wärmeausdehnungen und der Temperaturen des Maximums der Dichte von verdünnten Lösungen unternommen.

17./29. Oktober 1894.

Spektrophotometrische Untersuchung der verschiedenfarbigen Jodlösungen.

Von

Edmund Thiele.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Vor kurzem wurde von G. Krüss und E. Thiele[1]) nachgewiesen, dass die Ursache der verschiedenen Farben der Jodlösungen nicht allein, wie bisher zumeist angenommen, in dem verschiedenen Dispersions- und Brechungsvermögen der Lösungsmittel zu suchen sei. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die Grundfarbe auf der Existenz bestimmter Molekularkomplexe der Form $(J_2)_n$ beruhen, deren Grösse als durch das Lösungsmittel bedingt anzunehmen ist. Dass ferner die Farben dieser Lösungen von der Temperatur in hohem Masse abhängig sind, wurde bei einer Reihe von verschiedenen Lösungsmitteln nachgewiesen, und zwar wird durch Erhöhung der Temperatur bei fast allen Lösungen ein Zerfall der angenommenen komplizierteren Molekularkomplexe, entsprechend dem Farbenübergang vom Braun zum Violett, herbeigeführt. Haben wir nun in ein und demselben Lösungsmittel diesen sich durch Veränderung der Farbe kundgebenden Zerfall der Molekularkomplexe bei Temperatursteigerung anzunehmen, so wäre es andererseits möglich, dass auch eine Veränderung der Konzentration eine derartige Wirkung ausüben könnte. Es würde sich dann bei quantitativer spektralanalytischer Untersuchung der Jodlösungen ergeben, dass die relative Lage der Absorptionsbande mit der Konzentration veränderlich wäre, mithin die Konstante A, das Vierordtsche Absorptionsverhältnis, bei Änderung der Konzentration verschiedene Werte zeigen müsste.

Es ist schon mehrfach beobachtet[2]), dass das Gesetz: Die Extinktionskoëffizienten der Lösungen eines gefärbten Körpers verhalten sich wie die Konzentrationen der Lösungen, bei den Lösungen vieler färbender Körper nur von bedingter Gültigkeit ist. Hier zeigt sich also das

---

[1]) Über den Lösungszustand des Jod und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen: Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52—81.

[2]) G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse 146ff.

Absorptionsverhältnis nicht als Konstante in strengem Sinne. Die Substanzen, bei welchen derartige Abweichungen nachgewiesen werden konnten, waren indessen Elektrolyte, und die Ausnahmen fanden daher ihre Erklärung aus der Dissociationstheorie, für welche sie andererseits als Beweis angesehen werden konnten. Lösungen von Nichtelektrolyten sind in dieser Richtung noch nicht untersucht worden, und hier, z. B. für die Jodlösungen, müsste als Ursache einer Änderung des Absorptionsverhältnisses eine andere Erklärung gesucht werden. Von einer elektrolytischen Dissociation kann ja keine Rede sein, indessen liesse sich gerade bei den Jodlösungen eine solche Änderung auf den Zerfall der angenommenen Molekularkomplexe zurückführen. Vielleicht könnte dann der nähere Verfolg dieser Änderung Anhaltspunkte für die Grössenänderung der Komplexe geben.

Es war also in zwiefacher Beziehung von Interesse, eine genaue quantitative spektralanalytische Untersuchung von Jodlösungen durchzuführen.

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen wurden mit einem Krüssschen Universalspektralapparat nach der Doppelspaltmethode ausgeführt. Zur Untersuchung wurden die Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig ausgewählt, und das Absorptionsverhältnis für Lösungen von je 20 verschiedenen Konzentrationen von 0·05 g bis 0·00001 g pro Kubikzentimeter bestimmt. Eine weitere Ausdehnung der Konzentrationen liessen einerseits die Löslichkeitsverhältnisse, andererseits die zu Gebote stehenden Untersuchungsgefässe nicht zu.

Eine besondere Schwierigkeit bot die Dichtung der die Lösungen enthaltenden Gefässe bei den teilweise leicht flüchtigen Lösungsmitteln, und erst nach langen Versuchen fand sich in der Gelatine ein für diesen Zweck sehr geeignetes Mittel.

Die Konzentrationen 1 wurden in sehr engen Gefässen von 0·19, 0·14 und 0·12 mm Schichtdicke untersucht. Dieselben wurden auf folgende Weise hergestellt:

Zunächst wurde die Dicke von zwei Planplatten genau an der später vor den Spektralapparat gebrachten Stelle mittels Mikrometerschraube gemessen. Diese Glasplatten klebte man dann durch Stücke kleiner Glasfäden (*a*, *b*, *c*), die mit Gelatine befeuchtet waren, zusammen (siehe Fig. 1). Eine zweite Dickenbestimmung wurde dann am Gefässe an denselben Stellen, an welchen vorher die Platten gemessen waren, ausgeführt. Es ergab sich dann aus der Differenz der Summe der ersten Messungen und dem Resultat der zweiten Messung die Dicke

der zu untersuchenden Flüssigkeitsschicht. Die Füllung dieser Gefässe vollzog sich sehr einfach vermittelst der Kapillarität der dünnen Schicht. Ein Verdunsten liess sich leicht durch Gelatine verhindern, das sofort nach der Füllung über die Schichtöffnung gestrichen wurde. Natürlich konnte ein solches Gefäss nur einmal benutzt werden. Die damit erhaltenen Zahlen können allerdings kaum auf absolute Genauigkeit Anspruch machen.

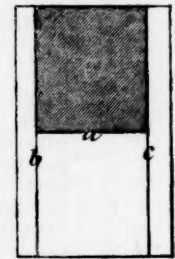


Fig. 1.

Die Lösungen 2 und 3 wurden in einem gewöhnlichen Absorptionsgefäss mit Würfel, der 1·03 mm Dicke besass, untersucht. Für alle übrigen Lösungen wurde ein Gefäss mit Würfel von 10·02 mm Dicke benutzt.

Die Berechnung der Extinktionskoëffizienten geschah nach der Formel $E = \frac{-\log J}{m}$, wo m die Schichtdicke bedeutet.

In den folgenden Tabellen ist angegeben:

1. Die Konzentration und Schichtdicke.
2. Die übrigbleibende Lichtstärke J.
3. Der Extinktionskoëffizient E.
4. Das Absorptionsverhältnis.

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

Mittlere Wellenlänge der benutzten Spektralregion 588·8.

	Konzentration	Schichtdicke cm	J	E	A
1	0·05	0·012	0·19	60·105	0·00083198
2	0·01	0·103	0·06	11·862	0·00084302
3	0·005	„	0·24	6·0173	0·00082903
4	0·001	1·009	0·06	1·2109	0·00082584
5	0·00090909	„	0·072	1·1325	0·00080272
6	0·00080000	„	0·09	1·0362	0·00077207
7	0·00066666	„	0·126	0·8916	0·00074772
8	0·00053720	„	0·18	0·73808	0·00072784
9	0·00046154	„	0·215	0·66162	0·00069759
10	0·00040000	„	0·26	0·57982	0·00068987
11	0·00030303	„	0·337	0·46817	0·00064726
12	0·00022888	„	0·43	0·36327	0·00063006
13	0·00016666	„	0·50	0·29835	0·00055861
14	0·00010000	„	0·61	0·21277	0·00047000
15	0·000087805	„	0·645	0·18875	0·00046519
16	0·000075000	„	0·695	0·15661	0·00047890
17	0·000060000	„	0·730	0·13546	0·00044293
18	0·000045454	„	0·750	0·12383	0·00036708
19	0·000020000	„	0·830	0·080208	0·00024935
20	0·000010000	„	0·920	0·035898	0·00027857

	Konzentration	Schichtdicke cm	J	E	A
	Lösungsmittel: Benzol.				
	Mittlere Wellenlänge der benutzten Spektralregion: 588·8.				
1	0·05	0·014	0·2	49·927	0·0010015
2	0·01	0·103	0·092	10·048	0·00099403
3	0·005	„	0·30	5·0769	0·00098485
4	0·001	1·007	0·09	1·0382	0·00096318
5	0·00090909	„	0·108	0·95986	0·00094708
6	0·00080000	„	0·14	0·84795	0·00094345
7	0·00066666	„	0·19	0·71625	0·00093078
8	0·00053720	„	0·26	0·58090	0·00092468
9	0·00046154	„	0·31	0·50516	0,00091384
10	0·00040000	„	0·366	0·44358	0·00090176
11	0·00030303	„	0·46	0·33490	0·00090484
12	0·00022888	„	0·54	0·27194	0·00086128
13	0·00016666	„	0·63	0·19926	0·00083638
14	0·00010000	„	0·705	0 15077	0·00066329
15	0·000087805	„	0·72	0·14168	0·00061976
16	0·000075000	„	0·80	0·096236	0·00077933
17	0·000060000	„	0·865	0·062552	0·00095920
18	0·000045454	„	0·91	0·041623	0·0011175
19	0·000020000	„	0·99	0·043395	0·0046087
20	0·000010000	„	—	—	—
	Lösungsmittel: Paraldehyd.				
	Mittlere Wellenlänge der benutzten Spektralregion: 588·8.				
1	0·05	0·019	0·285	28·707	0·0017418
2	0·01	0·103	0·265	5·5996	0·0017358
3	0·005	„	0·48	3·0241	0·0016533
4	0·001	1·007	0·11	0·95194	0·0010505
5	0·00090909	„	0·13	0·87990	0·0010332
6	0·00080000	„	0·155	0·80402	0·00099500
7	0·00066666	„	0·205	0·68346	0·00097544
8	0·00053720	„	0·265	0·57276	0·00093793
9	0·00046154	„	0·32	0·49140	0·00093923
10	0·00040000	„	0·375	0·42301	0·00094560
11	0·00030303	„	0·478	0·31335	0·00095170
12	0·00022888	„	0·573	0·24017	0·00095300
13	0·00016666	„	0·665	0·17594	0·00094722
14	0·00010000	„	0·786	0·10429	0·00095895
15	0·000087805	„	0·91	0·090884	0·00096612
16	0·000075000	„	0·86	0·065055	0·0011529
17	0·000060000	„	0·9	0·045442	0·0013204
18	0·000045454	„	0,93	0·031302	0·0014521
19	0·000020000	„	0·97	0·013138	0·0015223
20	0·000010000	„	0·985	0·065244	0·0015327
	Lösungsmittel: Eisessig.				
	Mittlere Wellenlänge der benutzten Spektralregion: 542·8.				
1	0·05	—	—	—	—
2	0·01	—	—	—	—
3	0·005	—	—	—	—
4	0·001	1·025	0·082	1·0593	0·00094365
5	0·00090909	„	0·095	0·99737	0·00091146
6	0·00080000	„	0·124	0·88448	0·00090448

	Konzentration	Schichtdicke cm	J	E	A
7	0·00066666	1·025	0·17	0·75080	0·00088796
8	0·00053720	„	0·225	0·63202	0·00084998
9	0·00046154	„	0·264	0·56430	0·00081790
10	0·00040000	„	0·30	0·51013	0·00073412
11	0·00030303	„	0·355	0·43881	0·00069057
12	0·00022888	„	0·418	0·36959	0·00061929
13	0·00016666	„	0·50	0·29369	0·00056746
14	0·00010000	„	0·65	0·18253	0·00054788
15	0·000087805	„	0·685	0·16030	0·00054775
16	0·000075000	„	0·722	0·13802	0·00054340
17	0·000060000	„	0·77	0·11075	0·00054179
18	0·000045454	„	0·823	0·083084	0·00054741
19	0·000020000	„	0·86	0·063913	0·00031292
20	0·000010000	„	0·88	0·054166	0·00018462

Wir sehen also, dass bei allen 4 Lösungen das Absorptionsverhältnis nicht konstant ist. Bei der Schwefelkohlenstoff- und Eisessiglösung ist ein stetiges Sinken der Werte zu bemerken, bei den beiden anderen Lösungen steigen dieselben aber wieder an, nachdem sie bei den mittleren Konzentrationen ziemlich konstant waren. Aus den Werten für Konzentration und Absorptionsverhältnis ergiebt sich ungefähr folgendes Kurvenbild.

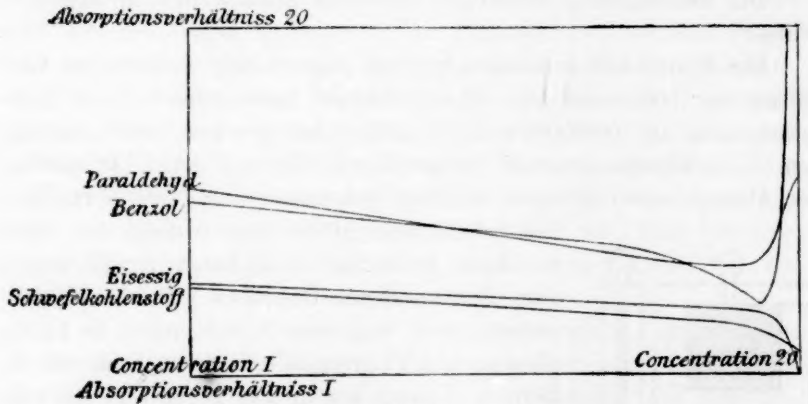


Fig. 2.

Diese beobachtete Veränderung im Lichtabsorptionsverhalten der Lösungen von Jod innerhalb eines und desselben Lösungsmittels kann nun in zweierlei Weise zu stande kommen. Erstens kann, während das Dunkelheitsmaximum in den Lösungen verschiedener Konzentration an derselben Stelle bleibt, die Intensität der Absorption in einer dem Gesetz der Extinktionskoëffizienten $e:e_{,}=c:c$ nicht entsprechenden Weise sich ändern, und somit in der Region, welche wir bei der Beobachtung

des Spektrums abgrenzen, ein wechselndes Lichtabsorptionsvermögen zur Geltung kommen. Als Grund wäre anzunehmen, dass die Schwingungsintensität der gelösten Moleküle durch die Menge des Lösungsmittels geändert wird. Oder zweitens kann beim Verdünnen der Lösung das Dunkelheitsmaximum im Spektrum wandern, und somit sich in die fest abgegrenzte Region des Spektrums ein anderer Teil der Absorptionsbande hineinschieben. Es würde dies darauf hindeuten, dass die nach den vor kurzem gewonnenen Vorstellungen (l. c.) anzunehmenden Molekularkomplexe in der verdünnten Lösung in einfachere Komplexe zerfallen.

Vergleicht man nun 2 Auflösungen von Jod in gleichem Lösungsmittel, die sehr starke Konzentrationsdifferenzen aufweisen und in solchen Schichtendicken vor dem Spektralspalt aufgestellt sind, dass das Licht eine gleiche Menge Jod durchstrahlen muss, so wird man zwischen beiden obigen Möglichkeiten entscheiden können. Entweder werden im ersten Fall die Spektren sich im allgemeinen decken und nur die Ausdehnung der Absorptionsbanden oder ihre Intensitäten verschieden sein, oder im zweiten Fall werden die Absorptionsbanden etwas gegeneinander verschoben sein.

Die Untersuchung derartiger Lösungen geschah nun in folgender Weise:

Die Schichtdicken standen bei den angewandten Gefässen im Verhältnis von 1000·5 mm zu 1·02 mm, darnach berechneten sich die Konzentrationen auf 0·0000004 zu 0·00393 g Jod pro ccm, also ungefähr dem Konzentrationsintervall entsprechend, das bei der Untersuchung des Absorptionsverhältnisses in Frage gekommen war. Das Gefäss mit der Schichtdicke 1000·5 mm bestand aus einer an ihren Enden mit Planplatten verschlossenen sehr dünnwandigen Glasröhre. Da bei Untersuchung einer so grossen Schicht schon die Lichtabsorption des Lösungsmittels an und für sich in Betracht kommt, wurde eine ebensolche mit reinem Lösungsmittel gefüllte Röhre vor das Gefäss gebracht, welches die konzentrierte Lösung enthielt. Dies Gefäss zeigt die abgebildete Form (siehe die Fig. 3, *a* von vorn, *b* seitwärts). Es besteht aus drei Planplatten, deren mittlere die Dicke von 1·02 mm hat. Diese Platten sind mit Gelatine zusammengeklebt, wie überhaupt in allen Fällen Gelatine als Klebemittel verwandt wurde. Bei der Untersuchung befanden sich diese Gefässe in beifolgend dargestellter Anordnung: die Röhren

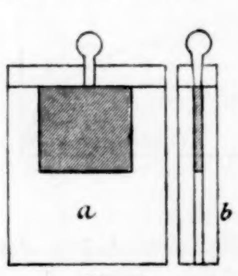


Fig. 3.

wurden direkt übereinander befestigt, so dass die zur Füllung dienenden Ansätze nach entgegengesetzten Richtungen zeigen. Dabei befand sich die verdünnte Lösung in der unteren Röhre. Dann wurde das Gefäss mit der konzentrierten Lösung so am Ende der Röhren befestigt,

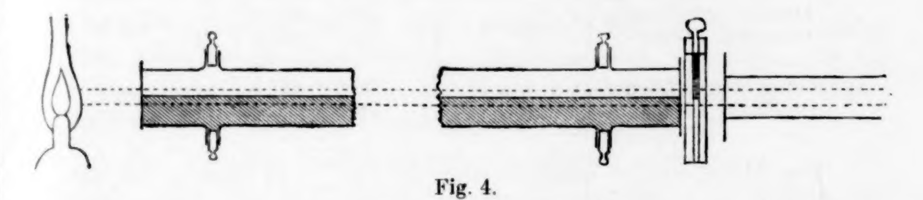


Fig. 4.

dass die absorbierende Schicht genau vor die mit reinem Lösungsmittel gefüllte obere Röhre trat und die Mittellinie der Gefässe genau mit dem durch die Glaswandungen der beiden Röhren ausgefüllten Raum zusammenfiel. Der ganze Apparat wurde dann so vor dem Spektralapparat aufgestellt, dass die Mittellinie mit der Axe des Fernrohres zusammenfiel. Es befand sich nun vor dem oberen Teil des Spektralspaltes die konzentrierte Lösung plus der Schicht reinen Lösungsmittels, vor dem unteren Teil die verdünnte Lösung und der nur aus Glas bestehende untere Teil des kleineren Gefässes. Als Lichtquelle diente eine Petroleumlampe, wie sie auch zu den Bestimmungen des Absorptionsverhältnisses benutzt wurde. Man sah dann das Absorptionsspektrum beider Schichten übereinander getrennt durch einen schwarzen Streifen, und die Verschiedenheiten der beiden Spektren traten so deutlich hervor. Die Einstellung des Fadenkreuzes geschah immer auf den äussersten wahrnehmbaren Punkt der Absorption. Es wurden mit jedem Lösungsmittel 2 Versuche mit frisch bereiteter Lösung gemacht, welche, wie man sieht, ziemlich übereinstimmend ausfielen.

Die Lösungen wurden in jedem Falle mit sorgfältig abgewogenen Jodmengen genau nach derselben Weise mit denselben Messgefässen dargestellt. Allerdings wird es bei den leicht verdunstenden Lösungsmitteln kaum möglich sein, eine Lösung von derartiger Verdünnung, wie die von 0·000004 g Jod pro ccm absolut genau darzustellen. Durch Untersuchung einer absichtlich falsch dargestellten Lösung habe ich mich aber überzeugt, dass ein Fehler, der zu einem direkt entgegengesetzten Resultat führt, doch so gross sein muss, dass er sich bei sorgfältiger Darstellung der Lösungen wohl vermeiden lässt.

Die Messungen ergaben:

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

		Absolute Absorption im Rot	Absorptionsbande des Jod	Absolute Absorption im Violett
I	konzentrierte Lösung verdünnte Lösung	728·3	538·5 — 484·9 536·8 — 484·9	426·4
II	konzentrierte Lösung verdünnte Lösung	728·3	536·8 — 484·9 536·8 — 484·9	426·4

Die Absorption ist kaum verschieden, nur bei Benutzung des Okularschiebers zeigt sich, dass die Bande der konzentrierten Lösung etwas intensiver ist.

Lösungsmittel: Benzol.

		Absolute Absorption im Rot	Streifen, dem Benzol angehörig	Absorptionsbande des Jod	Absolute Absorption im Violett
I	konz. Lösung verd. Lösung	735·4	714·4 . 609·4	516·1 — 463·4 510·1 — 469·5	426·4
II	konz. Lösung verd. Lösung	735·4	714·4 . 609·4	518·3 — 462·6 511·3 — 466·4	426·4

Lösungsmittel: Paraldehyd.

		Absolute Absorption im Rot	Streifen, dem Paraldehyd angeh.	Absorptionsbande des Jod	Absolute Absorption im Violett
				geringste Absorption	
I	konz. Lösung verd. Lösung	742·6	725·4 . 624·0	525·7 428·9 511·3 — 447·1	421·1

Lösungsmittel: Äthylalkohol.

		Absolute Absorption im Rot	Anfang der einseitigen Absorption des Jod im Grünblau
I	konzentrierte Lösung verdünnte Lösung	728·3	482·6 437·4
II	konzentrierte Lösung verdünnte Lösung	728·3	482·6 434·7

Im allgemeinen ergiebt sich also aus den Beobachtungen, dass die Lage der **Dunkelheitsmaxima** in der konzentrierten und verdünnten Lösung identisch ist, dass also keine Verschiebung der Bande stattfindet. Jedoch zeigt sich, dass die **Intensität** der Absorption verschie-

den ist[1]), und zwar derart, dass die Absorption des Lichtes durch gleiche Gewichtsmengen Jod in den verdünnten Lösungen geringer ist, als in den konzentrierten. Hieraus erklärt sich zunächst die Inkonstanz der für A gefundenen Werte, und es muss darnach das Absorptionsverhältnis der am stärksten verdünnten Lösung grösser sein, als das der konzentrierten, wie ja auch bei den Lösungen von Paraldehyd und Benzol beobachtet wurde. Wahrscheinlich wäre dasselbe bei weiterem Verlauf der betreffenden Werte in den Lösungen von Schwefelkohlenstoff und Eisessig ebenso gefunden worden.

Während bei Jodlösungen verschiedener Lösungsmittel die Annahme von Molekularkomplexen $(J_2)_n$ verschiedener Grösse berechtigt erschien, wurde für solche Auflösungen eine verschiedene Lage des Dunkelheitsmaximums beobachtet (l. c.). Wird nun im Spektrum der Lösung desselben Lösungsmittels durch Veränderung der Konzentration das Dunkelheitsmaximum nicht verschoben, so ist auch wahrscheinlich, dass ein verschieden grosses $(J_2)_n$ in ein und demselben Lösungsmittel bei verschiedener Konzentration nicht anzunehmen ist. Wohl aber hat sich qualitativ wie quantitativ eine Veränderung der Intensität der Absorption bei Konzentrationsänderungen ergeben. Wir sehen also hieraus, dass von einem bestimmten Molekularkomplex $(J_2)_n$, dessen Grösse vom Lösungsmittel abhängt, in verdünnter und konzentrierter Lösung lediglich Schwingungen verschiedener Amplitude ausgeführt werden, und von dieser ist ja die Intensität der Absorption abhängig.

Diese Bestimmungen des Absorptionsverhältnisses der Jodlösungen weisen zugleich wieder darauf hin, dass man bei spektrophotometrischen Bestimmungen von Auflösungen sorgfältig auf eventuelle Abweichungen von dem der Berechnung zu Grunde liegenden Gesetz: $e:e' = c':c$, Rücksicht zu nehmen hat, auch wenn es sich um Körper handelt, bei denen der Einfluss elektrolytischer Vorgänge von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Herrn Professor Krüss, auf dessen Anregung vorliegende Untersuchung entstand, sage ich für die liebenswürdige Unterstützung im Verlaufe derselben auch an dieser Stelle meinen lebhaften Dank.

[1]) Bei der einseitig absorbierenden Alkohollösung lässt sich allerdings nicht entscheiden, ob Intensitätsunterschiede oder Verschiebung der Bande der beobachteten Verschiedenheit der Spektren zu Grunde liegt.

München, Chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissensch.

Über die blaue Jodcholalsäure.

Von

F. W. Küster.

(Mit einer Figur im Text.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt[1], dass die blaue Jodstärke keine chemische Verbindung ist, sondern dass sie als eine Lösung von Jod (resp. Jodjodkalium oder Jod und Jodjodkalium) in wasserhaltiger Stärke aufzufassen ist. Bei dieser Gelegenheit stellte ich eine analoge Untersuchung der blauen Jodcholalsäure in Aussicht, welche sowohl hinsichtlich ihrer Entstehungsweise wie auch ihrer Eigenschaften so viel Übereinstimmung mit der Jodstärke zeigt, dass ihr Entdecker Mylius beide Substanzen mit vollem Recht als ganz analoge Verbindungen bezeichnen durfte[2], zumal die von ihm erhaltenen analytischen Resultate in bestem Einklange mit dieser Annahme standen. Und doch zeigen beide Substanzen einen ganz wesentlichen, bisher augenscheinlich noch nicht genügend beachteten Unterschied: eine Jodjodkaliumlösung beliebiger Konzentration besitzt ganz dieselbe Färbung, sowohl hinsichtlich der Intensität wie auch des Farbentones, gleichgültig, ob in ihr noch beträchtliche Mengen Cholalsäure aufgelöst sind, oder nicht; eine Jodjodkaliumlösung erleidet jedoch durch den Zusatz selbst sehr geringer Mengen „gelöster“ Stärke momentan einen augenfälligen Farbenumschlag.

Diese Thatsachen deuten augenscheinlich darauf hin, dass die gelöste Cholalsäure noch nicht im stande ist, Jod zu „addieren“, was jedoch bei der „gelösten“ Stärke der Fall ist. Es wäre also die chemische Vereinigung zwischen Jod und Cholalsäure an den festen Aggregatzustand gebunden — denn sobald Substanz aus der sonst ganz ungeändert gebliebenen gemeinsamen Lösung von Jod und Cholalsäure auszukrystallisieren beginnt, findet sich die Jodcholalsäure binnen wenigen Augenblicken quantitativ fertig gebildet vor. Es lag hiernach die Annahme mehr als nahe, im Hinblick auf meine hier als bekannt voraus-

[1] Ann. **283**, 360—379. 1894.

[2] Ber. 1887, S. 692.

gesetzten Resultate bezüglich der Jodstärke auch die Jodcholalsäure aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen und sie unter die festen Lösungen zu rechnen — eine Annahme freilich, die mit den zahlreichen analytischen Befunden Mylius' in schroffen Widerstreit geriet.

Die für meine Untersuchung erforderliche, immerhin noch recht schwer zugängliche Cholalsäure wurde mir in überaus liebenswürdiger Weise von den Herren Professoren Mylius und Lassar-Cohn zur Verfügung gestellt; letzterer übersandte mir zunächst 25 g blendend weisser, scharf bei 195° schmelzender Säure, ersterer einige Zeit darauf noch 209 g teils reiner, teils noch unreiner Substanz, aus denen sich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol noch 65 g chemisch reiner Säure isolieren liessen. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle den genannten Herren meinen wärmsten Dank für diese so wertvolle Förderung meiner Arbeit auszusprechen.

Sämtliche Cholalsäure wurde zum Schluss nochmals zusammen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so dass für alle Versuche durchaus einheitliches Material zur Anwendung kam. Die so gewonnene, schneeweisse, Krystallalkohol enthaltende Substanz schmolz scharf bei 195° und ergab bei der Titration mit Barytwasser und Phenolphtaleïn das Molekulargewicht 453·2, während die Formel $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5OH$ den Wert 454·46 verlangt[1]. Die Säure erwies sich hiernach als chemisch rein.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die blaue Jodcholalsäure eine chemische Verbindung oder aber eine Lösung von Jod in krystallisierter Cholalsäure ist, musste es genügen, die Verteilung des titrierbaren Jodes zwischen der bei der Darstellung der Jodcholalsäure nach Mylius[2] auftretenden Krystallisation und der verdünnt-alkoholischen Mutterlauge für wechselnde Konzentrationen zu studieren, und zwar gedachte ich hierbei gerade so zu verfahren, wie es sich gelegentlich der Untersuchung der Jodstärke auf das beste bewährt hatte. Diese Methode setzt jedoch voraus, dass bei den fraglichen Operationen kein titrierbares Jod verschwindet, was durch Einwirkung desselben auf den Alkohol oder die Cholalsäure wohl denkbar wäre. Es wurde deshalb zunächst der folgende Vorversuch ausgeführt:

---

[1] Nach der von Latschinoff verteidigten Formel für Cholalsäure $C_{25}H_{42}O_5$ müsste das Molekulargewicht 468·5 (resp. 464·7) sein; gegen die Formeln dieses Forschers scheinen mir schon zur Genüge die von ihm angenommenen komplizierten Verhältniszahlen der Säure zu den mitkrystallisierenden Lösungsmitteln zu sprechen (z. B. $^1/_8\,H_2O$; $^7/_8\,C_6H_5OH$; $^7/_8\,C_2H_5OH$ u. s. w.).

[2] Ber. 1887, S. 684.

Etwa 0·4 g Cholalsäure wurden in 10 ccm Alkohol von 70 % gelöst, mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jodjodkaliumlösung versetzt, nach einigem Stehen mit Wasser gefällt und zurücktitriert. Es wurden 20·44 ccm einer Thiolösung gebraucht, während 10 ccm der benutzten Jodlösung für sich allein 20·47 ccm erforderten; es war also kein titrierbares Jod verschwunden. Eine andere Lösung, welche 4 g Cholalsäure, 2 g Jod und 2·5 g Jodkalium in 100 ccm Alkohol (70 %) gelöst enthielt, besass nach dreitägigem Stehen noch denselben Titer, wie unmittelbar nach der Bereitung.

Um nun die Verteilung des titrierbaren Jodes zwischen aus alkoholischer Lösung durch Wasser ausgefällter Cholalsäure und der wässrigen Flüssigkeit kennen zu lernen, stellte ich die folgende Versuchsreihe an:

4·0064 g Cholalsäure (hier, wie immer, die Krystallalkohol enthaltende Säure) wurden in 100 ccm Alkohol von 70 % aufgelöst; je 10 ccm dieser Lösung wurden mit steigenden Mengen (a ccm $J = b$ g J) einer Jodjodkaliumlösung versetzt, die in 1 ccm 0·012196 g freies Jod enthielt. Dann wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, wodurch die Cholalsäure resp. Jodcholalsäure zur Abscheidung gelangte. Nach mehrfachem Umschütteln blieb das ganze über Nacht stehen, am nächsten Morgen wurde abfiltriert und in je 50 ccm des Filtrates das Jod bestimmt, wofür c ccm einer Thiolösung (c ccm Th.) gebraucht wurden, von welcher 19·88 ccm für 10 ccm der ursprünglichen Jodlösung erforderlich waren. Hieraus berechnen sich d g Jod als noch in der Lösung (dJ in L) vorhanden, während der Rest eg, als von der abgeschiedenen Cholalsäure (eJ in S) zurückgehalten in Rechnung gezogen wurde. Letztere Säure ist jedoch nicht einfach gleich der angewendeten Menge zu setzen, weil ein Teil in Lösung bleibt. 100 ccm der Filtrate erforderten im Durchschnitt zur Neutralisation 0·8 ccm $^1/_{10}$-norm. Barytwasser, was 0·0363 g Cholalsäure entspricht; folglich wurden je 0·40064 — 0·0363 = 0·3643 g Cholalsäure wirklich ausgefällt, welche dann f % titrierbares Jod aufgenommen hatten.

Das Jod für die Versuche 1 bis 5 wurde in zehnfacher Verdünnung abgemessen und das Zusetzen des Wassers geschah in möglichst gleichem Tempo immer aus derselben Pipette.

Bei der Ausfällung der Säure machten sich in den einzelnen Flaschen nun schon ganz augenfällige Verschiedenheiten bemerkbar:

Nr. (1) bis (4) wurden rein gelb gefällt, (4) wurde aber sehr rasch blau, (3) nach einigen Minuten, (2) nach etwa zehn Minuten grün; (5) und die folgenden fielen sofort tief dunkelblau aus.

Nach ruhigem Stehen über Nacht war in (1) die Fällung rein gelblich, schön krystallinisch, die Flüssigkeit darüber ganz schwach grünlich; (2) ebenso, jedoch die Flüssigkeit etwas stärker grünlich. In (1) und (2) war demnach gar keine Jodcholalsäure abgeschieden. Die Fällung in (3) war gelb, jedoch waren stellenweise grünliche Partikel untergemischt, es war also augenscheinlich etwas von der blauen Jodcholalsäure durch die an Menge ungeheuer überwiegende gelbliche Cholalsäure eingeschlossen; (4) war im allgemeinen wie (3), jedoch waren die eingeschlossenen Partikel mehr blau. In (5) fand sich eine dunkelblaue Fällung mit eingestreuten gelben Kryställchen; es gelangte also sichtlich steigend mehr Jodcholalsäure auf Kosten der Cholalsäure zur Abscheidung. In den folgenden Flaschen konnte gelbe Substanz zwischen der blauen nicht mehr wahrgenommen werden; die Flüssigkeiten erschienen ansteigend gelb bis rotgelb von überschüssigem Jod.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Resultate:

Versuchsreihe 1.

	a. ccm *J*	b. g *J*	c. ccm *Th*	d. *J* in *L*	e. *J* in *S*	f. % *J*
1.	0·5	0·0061	0·40	0·0050	0·0011	
2.	1	0·0122	0·86	0·0106	0·0016	
3.	1·5	0·0183	1·17	0·0144	0·0039	
4.	2	0·0244	1·63	0·0200	0·0044	
5.	3	0·0366	1·61	0·0198	0·0168	
6.	5	0·0610	1·61	0·0198	0·0412	
7.	10	0·1220	1·63	0·0200	0·1020	28·0
8.	15	0·1829	6·11	0·0750	0·1079	29·6
9.	20	0·2439	10·90	0·1337	0·1102	30·2
10.	25	0·3049	15·65	0·1920	0·1129	31·0

Als wichtigstes Ergebnis der Versuchsreihe können wir der obigen Zusammenstellung entnehmen, dass die Konzentration des Jodes in der wässrigen Mutterlauge anfangs proportional mit der Menge des überhaupt angewendeten Jodes regelmässig steigt, jedoch nicht dauernd, sondern nur so lange, bis sie eine ganz bestimmte geworden ist, nämlich etwa 0·02 g Jod in 100 ccm, was einer $^1/_{635}$-norm. Jodlösung entspricht. Jetzt bleibt die Konzentration für die 4 nächsten Reihen durchaus konstant, trotzdem die angewendete Jodmenge verfünffacht wird; die drei letzten Reihen zeigen wieder, wie die vier ersten, eine bedeutende, regelmässige Zunahme der Konzentration mit dem Anwachsen der angewendeten Jodmenge. Die Jodcholalsäure charakterisiert sich hierdurch als eine durch Wasser leicht und vollständig in ihre Komponenten dissociierbare Verbindung; der

Dissociationstension des Jodes gegen Wasser wird das Gleichgewicht gehalten durch den osmotischen Druck des Jodes in einer Lösung, die in 100 ccm 0·020 g Jod enthält.

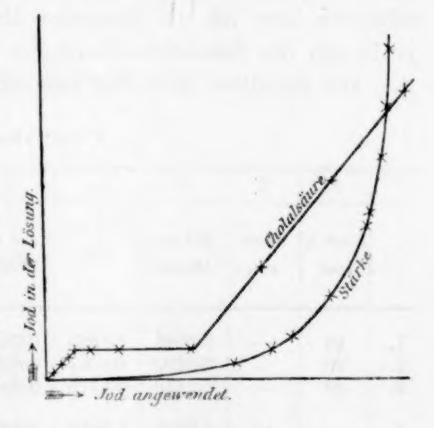
Dieses Resultat steht in voller Übereinstimmung mit den Angaben, welche Mylius[1]) über die fragliche Substanz gemacht hat. Und doch giebt es gewichtige Gründe, welche gegen die Auffassung der Jodcholalsäure als chemische Verbindung sprechen: die aus Wasser ausgefällte Substanz ist prächtig blau, was man von dem Jodadditionsprodukt einer farblosen Verbindung durchaus nicht erwarten kann; die Lösung der Substanz in Alkohol besitzt auch bei beträchtlicher Konzentration, wo also weitgehende Dissociation ausgeschlossen erscheint, dieselbe Farbe, als ob alles vorhandene Jod frei und für sich allein in dem Alkohol gelöst sei; die Cholalsäure wäre befähigt, Jod zu addieren, nicht aber Brom oder Chlor (!), was doch wenig wahrscheinlich ist.

Wenn nun die Auffassung der Jodcholalsäure als Lösung von Jod in Cholalsäure unhaltbar geworden ist und auch der Auffassung der Substanz als chemische Verbindung schwere Bedenken entgegenstehen, so ist doch noch eine dritte Annahme möglich, die meines Erachtens ungezwungen über alle Schwierigkeiten hinweghilft: es ist dies die Annahme, dass die Jodcholalsäure eine Krystallstrukturverbindung ist, wie sie die Cholalsäure ja auch mit Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Allylalkohol, Äthylenglykol, Aceton und Phenol zu bilden vermag. Jod und Cholalsäure würden in den Krystallen also lediglich dadurch miteinander verbunden sein, dass die Punktsysteme, nach welchen jede dieser Substanzen für sich allein angeordnet ist, als Teilsysteme zu dem Punktsystem der Jodcholalsäure zusammentreten; das Jod würde zur Cholalsäure in derselben Beziehung stehen, wie z. B. das Wasser zum Salz in den krystallwasserhaltigen Salzen: es ist Krystalljod. Geradeso, wie den wasserhaltigen Krystallstrukturverbindungen für konstante Temperaturen ganz bestimmte Wasserdampftensionen eigen sind, geradeso besitzt das Jod aus der Jodcholalsäure dem Wasser gegenüber eine ganz bestimmte Lösungstension, die zu einer Lösung der oben erwähnten Konzentration führt, sofern überhaupt die vorhandene Menge ausreicht, eine Lösung dieser Konzentration herzustellen. Ist letzteres nicht der Fall, so müsste sich nach bekannten Gesetzen sämtliches Jod in der Lösung finden, was mit den oben gegebenen analytischen Daten nicht ganz im Einklange steht, jedoch nur scheinbar; denn dass bei den zuerst aufgeführten Versuchen

[1]) Mylius, Ber. 1887, S. 683.

thatsächlich keine Spur Jodcholalsäure abgeschieden ist, geht unzweideutig aus der rein gelblichen Färbung des abgeschiedenen Krystallpulvers hervor, indem auch minimale Mengen von Jodcholalsäure sich wegen der intensiv blauen Färbung der Substanz nicht der Beobachtung entziehen könnten. Dass sich aber trotzdem auch bei diesen ersten Versuchen kleine Mengen Jodes der Titration entzogen haben, ist zweifelsohne in erster Linie auf Adsorption des gelösten Jodes, namentlich an das benutzte Filter[1]), zurückzuführen. Hiermit ist auch die Thatsache in Übereinstimmung, dass die fehlenden Jodmengen den Konzentrationen der Lösungen anfangs etwa proportional sind, weiterhin aber langsamer steigen, als letztere (11 : 16 : 39 : 44 . . . . : 59 : 82 : 109 und 40 : 86 : 117 : 163 . . . . : 611 : 1090 : 1565). Ich habe mich zudem durch einen besonderen Versuch noch überzeugt, dass die durch Adsorption des Jodes an das Filtrierpapier entstehenden Verluste von der fraglichen Grössenordnung sind; denn als etwa 13 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Jodlösung durch eines der benutzten Filter gelaufen waren, enthielten 10 ccm des Filtrates 0·0025 g Jod weniger, als vorher.

Sobald nun die angewendete Jodmenge mehr als 0·02 g pro 100 ccm der Lösung beträgt, wird das überschiessende Jod quantitativ von der Cholalsäure aufgenommen, so dass die Konzentration der Lösung konstant bleibt, bis die überschiessende Jodmenge ein Atom Jod auf ein Molekül Cholalsäure beträgt (27·92 Teile auf 100 Teile Säure). Alles von hier an noch weiter zugesetzte Jod findet sich in der Lösung wieder, jedoch macht sich auch hier wieder der langsam ansteigende Einfluss der Adsorption bemerkbar.



Der Zusammenhang zwischen der Menge des angewendeten Jodes und der Konzentration desselben in der wässrigen Mutterlauge lässt sich sehr anschaulich dadurch darstellen, dass man in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem die überhaupt vorhandene Jodmenge als Abscisse, die in der Flüssigkeit gefundene als Ordinate einträgt. Die ganz analog für die blaue Jodstärke konstruierte Kurve (die Ordinaten in ver-

[1]) Die Filtration liess sich wegen der mechanischen Beschaffenheit der abgeschiedenen Jodcholalsäure nicht wohl vermeiden.

grössertem Massstabe) führt das in dieser Hinsicht so ganz verschiedene Verhalten beider sonst so ähnlichen Substanzen klar vor Augen.

Wenn nun wirklich die Jodcholalsäure keine chemisch einheitliche Substanz, sondern eine Krystallstrukturverbindung ist, so muss die Bindung zwischen Jod und Cholalsäure aufhören, sobald die Krystallstruktur zerstört wird, was z. B. durch Auflösen der Substanz geschehen kann. Existiert die Jodcholalsäure in Lösung nicht, so darf die Lösungstension des Jodes aus einer alkoholischen Jodjodkaliumlösung gegen Schwefelkohlenstoff durch Zusatz von Cholalsäure, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, nicht, oder doch nicht wesentlich, geändert werden; bindet die Cholalsäure aber schon in Lösung das in krystallisiertem Zustande von ihr festgehaltene Jod, so muss die Tension des Jodes gegen den Schwefelkohlenstoff dem Konzentrationsrückgang entsprechend verringert werden.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse löste ich 1 g Jodkalium und 3 g Jod in 100 ccm Alkohol von 70 % und 4 g Cholalsäure in weiteren 100 ccm desselben Alkohols. In ersterer Lösung standen Jod und Jodkalium zu einander im selben Verhältnis, wie sie nach **Mylius** von der Cholalsäure bei der Bildung der blauen Substanz aufgenommen werden.

Es wurden nun zu je 20 ccm Schwefelkohlenstoff und je 10 ccm der Jodlösung steigende Mengen (10, 20 und 30 ccm) des verwendeten Alkohols resp. der Cholalsäurelösung gegeben. Nach gehörigem Durchschütteln liess ich die Gemische über Nacht klar absitzen, worauf in je 10 ccm des Schwefelkohlenstoffes das Jod bestimmt wurde.

Die Resultate sind hier zusammengestellt in

Versuchsreihe 2.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Alkohol ccm	Säure ccm	Jod im Alkohol	C_A	Jod im CS_2	C_c	$\frac{C_A}{C_c}$	$\frac{\sqrt[4]{C_A}}{C_c}$	Verhältnis	Jod gebund.
1.	10	—	0·2361	1·1805	0·0639	0·3195	3·69	103		
2.	20	—	0·2420	0·8067	0·0580	0·2900	2·79	103		
3.	30	—	0·2470	0·6175	0·0530	0·2650	2·34	106		
4.	—	10	0·2398	1·1990	0·0602	0·3010	3·99	110	1·08	0·1117
5.	—	20	0·2450	0·8167	0·0550	0·2750	2·98	109	1·07	0·2234
6.	—	30	0·2516	0·6290	0·0484	0·2420	2·60	116	1·11	0·3351

Die 1. und 2. Spalte geben die angewendeten ccm Alkohol resp. alkoholischer Cholalsäurelösung an.

In 3. ist das im Alkohol, in 5. das im Schwefelkohlenstoff gefundene Jod verzeichnet.

4. und 6. sind die Konzentrationen des Jodes im Alkohol und im Schwefelkohlenstoff; eingezeichnet sind die Gramme Jod in 100 ccm Lösung.

7. und 8. führen das Verhältnis der analogen Zahlen dieser Reihen an.

Die mitgeteilten Resultate, namentlich Spalte 8., beweisen unzweideutig, dass die in Alkohol gelöste Cholalsäure nicht vermag, mitgelöstes Jod zu binden, nur wird das Teilungsverhältnis des Jodes zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff durch Zusatz von Cholalsäure etwas, aber konstant, zu gunsten des Alkohols verschoben, wie Spalte 9. zeigt (Verhältnis $3{\cdot}99 : 3{\cdot}69 = 1{\cdot}08$; $2{\cdot}98 : 2{\cdot}79 = 1{\cdot}07$ und $2{\cdot}60 : 2{\cdot}34 = 1{\cdot}11$).

Hätte sich in den Lösungen wirklich Jodcholalsäure gebildet, so wären bei quantitativ verlaufenden Reaktionen die in Spalte 10 eingezeichneten Jodmengen gebunden worden, in Gemisch 4 also reichlich $^1/_3$ des überhaupt vorhandenen (0·3 g) Jodes, in Mischung 5 schon etwa $^3/_4$ und in dem zuletzt aufgeführten Fall hätte das angewendete Jod nicht einmal zur Bildung der Jodcholalsäure hingereicht.

Hiermit ist der Beweis erbracht, dass die Jodcholalsäure nur in krystallisierter Form existiert und dass sie weder eine chemische Verbindung, noch eine feste Lösung, sondern eine Krystallstrukturverbindung ist.

Marburg a./L., Chemisches Institut, Dezember 1894.

Referate.

1. **Untersuchungen über die spezifische Wärme einiger Lösungen organischer Stoffe nach der Methode von Marignac** von F. L. Perrot (Arch. sc. phys. nat. **32**, 145 ff. 1894). Es wurden Toluol und Monobromnaphtalin, Anilin und Jodbenzol, Toluol und Dibrombenzol, Perchloräthylen und Naphtalin sowohl einzeln, wie in verschiedenen Lösungen untersucht. Die spezifische Wärme der Lösungen wich von den nach der Mischungsregel berechneten nicht ab, wie das für Lösungsmittel, die nicht dem Wassertypus angehören, schon in einer Anzahl von Fällen bekannt ist. *W. O.*

2. **Über die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren aus verschiedenen Gläsern** von P. Volkmann (Wied. Ann. **53**, 633—663. 1894). Entgegen den Angaben Quinckes konnte der Verf. keinen Einfluss der Glassubstanz auf die Oberflächenspannung des Wassers finden, entsprechend dem Umstande, dass kleine Mengen salzartiger Stoffe einen solchen Einfluss nicht haben. Der Verf. giebt eine Anzahl Vorsichtsmassregeln an, welche eingehalten werden müssen, wenn systematische Fehler vermieden werden sollen; so ist insbesondere die Bestimmung der Höhe der breiten Flüssigkeit und die des Röhrendurchmessers erheblichen Irrtümern ausgesetzt. Im letzteren Falle trägt die Benutzung des Okularmikrometers die Schuld, und es wurde die Messung daher nur mittels eines Schlittens auf dem Objekttisch vorgenommen.

Sind die Röhren elliptisch, so werden die Steigröhren zu gross gefunden. Es wurden daher stets mehrere Durchmesser von verschiedener Lage gemessen.

Die Benetzbarkeit wurde dadurch gesichert, dass die Röhren bis zu der Beobachtung unter Wasser aufbewahrt wurden und an der Stelle des Meniskus erst bei der Messung selbst mit der Luft in Berührung kamen.

Ein Einfluss der Glassubstanz konnte nicht nachgewiesen werden. Die Oberflächenspannung wurde zu 7·382 (mg, mm^{-1}) in konventionellem, 72·45 in absolutem Mass (g, $sek.^{-2}$) für 20·2° bestimmt. *W. O.*

3. **Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente** von F. Streintz (Wied. Ann. **53**, 698—706. 1894). Um die Wärmewirkung bei den Vorgängen im Bleisammler berechnen zu können, fehlte bisher die thermochemische Kenntnis des Bleihyperoxyds. Der Verf. fand zuerst einige Schwierigkeit, einen geeigneten Vorgang ausfindig zu machen, und blieb schliesslich bei der Umwandlung des Hyperoxyds durch schweflige Säure in Gegenwart von Salzsäure stehen. Auf trockenes Hyperoxyd ist die Wirkung zu langsam, ebenso in Lösung, wenn keine Salzsäure (die vermutlich katalytisch beschleunigt) zugegen ist. Aus den Messungen, bei denen, wie der Verf. selbst hervorhebt, noch einige kleine Fehlerquellen nicht ganz vermieden sind, ergiebt sich für die bei der Entladung des

Sammlers stattfindende Reaktion folgende thermische Gleichung:

$$PbO_2 + 2HSO_4aq + Pb = 2PbSO_4aq + 870\,K.$$

Berechnet man daraus die zugehörige elektromotorische Kraft mit Rücksicht auf den kleinen Temperaturkoëffizienten, so ergiebt sich eine genügende Übereinstimmung. *W. O.*

---

4. Über Thermoelemente aus Metallen und Salzlösungen von A. Hagenbach (Wied. Ann. **53**, 447—480. 1894). Die Ergebnisse seiner fleissigen Versuche stellt der Verf. folgendermassen zusammen.

Die Unterschiede der Thermokräfte infolge der Konzentrationsänderungen sind für die verschiedenen Salze ungleich gross; die Maxima liegen für Salze gleicher Säuren an derselben Stelle.

Bei wachsender Verdünnung streben die Werte den nach Nernst berechneten Grenzwerten zu.

Die Kräfte wachsen beschleunigt mit der Temperatur; die Abweichung von der Proportionalität ist bei verdünnten Lösungen grösser.

Die vorstehenden Sätze gelten für den Fall, dass die Metalle in die Lösungen ihrer Salze tauchen; für Platinelektroden in verschiedenen Salzen wurden etwas andere Verhältnisse gefunden. Das Kation der Salze hatte einen geringen Einfluss, dagegen war der Einfluss der Konzentration viel bedeutender, als im ersten Falle. Der Verlauf in der Temperatur ist eine Funktion dieser selbst, nicht des Temperaturunterschiedes.

Chromalaunlösungen verhalten sich, wie zu erwarten, vor und nach der Erhitzung verschieden. *W. O.*

---

5. Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Schnelligkeit der Ionen von A. Campetti (Il Nuovo Cimento **35**, 225—234. 1894). Die Überführungszahlen für Chlorlithium und salpetersaures Silber wurden in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse. Die letzte Spalte giebt die gewöhnlich für Wasser angenommenen Werte.

n (für das Anion)	Methylalkohol	Äthylalkohol	Wasser	Wasser
Chlorlithium	0·64	0·71	0·705	0·70
Salpetersaures Silber	0·47	0·51	0·518	0·527.

Es wird der Schluss gezogen, dass mitunter ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die Überführungszahl vorhanden ist. *M. Le Blanc.*

---

6. Bemerkung zur Veröffentlichung des Herrn Déguisne: Über die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens wässeriger Lösungen bei 4° von Silvio Lussana (Il Nuovo Cimento **36**, 41—44. 1894). Lussana wollte vor etwa einem Jahre eine Anomalie im Leitvermögen wässeriger Lösungen bei 4° gefunden haben (siehe diese Zeitschr. Ref. **13**, 570). Déguisne konnte diesen Befund nicht bestätigen (Wied. Ann. **52**, 604). Lussana erkennt nun zwar die Richtigkeit der Messungen von Déguisne an, meint aber, dass auch sie für eine Anomalie bei 4° sprächen. *M. Le Blanc.*

---

7. Über die spezifische Wärme der Gase. I—III von Silvio Lussana (Estratto del Nuovo Cimento Vol. **36**, 1894). Unter Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln und bei Gebrauch grösserer Gasmengen wurden die mittleren spezifischen Wärmen mehrerer Gase bei verschiedenem Druck zwischen Zimmertemperatur und 90° bestimmt. Es ergaben sich nachstehende Resultate:

Atmosphärische Luft

$$c'_\varrho = 0{\cdot}00039078 + 0{\cdot}00027523\,(p-1) + 0{\cdot}0000020614\,(p-1)^2$$

P Atm.	c'_ϱ beobacht.	c'_ϱ berechn.	Diff.
6·45	0·001979	0·001952	— 0·000027
11·00	0·003297	0·003349	+ 0·000052
14·12	0·004355	0·004357	+ 0·000002
18·96	0·004473	0·004433	— 0·000040
23·15	0·005971	0·005999	+ 0·000028
25·78	0·007409	0·007499	+ 0·000090
26·66	0·008636	0·008477	— 0·000159
31·54	0·008772	0·008810	+ 0·000038
32·00	0·010840	0·010719	— 0·000121
32·52	0·010833	0·010904	+ 0·000071
	0·011047	0·011114	+ 0·000067

Wasserstoff

$$c'_\varrho = 0{\cdot}00040593 + 0{\cdot}00024232\,(p-1) + 0{\cdot}0000016780\,(p-1)^2$$

P Atm.	c'_ϱ beobacht.	c'_ϱ berechn.	Diff.
6·66	0·001807	0·001836	+ 0·000029
11·07	0·002955	0·003016	+ 0·000061
12·20	0·003415	0·003330	— 0·000085
15·12	0·004116	0·004162	+ 0·000046
17·81	0·005105	0·004953	— 0·000152
23·85	0·006735	0·006819	+ 0·000084
26·57	0·007648	0·007699	+ 0·000051
32·28	0·009464	0·009627	+ 0·000163
32·95	0·010058	0·009861	— 0·000197

Methan

$$c'_\varrho = 0{\cdot}00041931 + 0{\cdot}00035643\,(p-1) + 0{\cdot}0000029647\,(p-1)^2$$

P Atm.	c'_ϱ beobacht.	c'_ϱ berechn.	Diff.
7·16	0·002739	0·002727	— 0·000012
11·13	0·004242	0·004334	+ 0·000092
12·47	0·004990	0·004898	— 0·000092
14·67	0·005737	0·005846	+ 0·000109
16·67	0·006851	0·006732	— 0·000119
19·74	0·008075	0·008140	+ 0·000065
24·02	0·010425	0·010196	— 0·000229
28·31	0·012120	0·012364	+ 0·000244
32·62	0·014407	0·014654	+ 0·000247
33·31	0·015336	0·015031	— 0·000305

Kohlensäure

$$c'_\varrho = 0{\cdot}00093144 + 0{\cdot}00024291\,(p-1) + 0{\cdot}0000092899\,(p-1)^2$$

P Atm.	c'_ϱ beobacht.	c'_ϱ berechn.	Diff.
7·41	0·002771	0·002870	+ 0·000099
11·00	0·004285	0·004289	+ 0·000004
12·43	0·005049	0·004922	— 0·000127
14·81	0·006036	0·006058	+ 0·000022
18·46	0·008172	0·008005	— 0·000167
23·80	0·011018	0·011299	+ 0·000281
25·74	0·012819	0·012627	— 0·000192
31·97	0·016938	0·017365	+ 0·000427
34·01	0·019421	0·019073	— 0·000348

Äthylen

$$c'_\varrho = 0{\cdot}00113075 + 0{\cdot}00037122\,(p-1) + 0{\cdot}0000078676\,(p-1)^2$$

P Atm.	c'_ϱ beobacht.	c'_ϱ berechn.	Diff.
5·60	0·002821	0·003005	+ 0·000184
8·94	0·004704	0·004574	— 0·000130
9·83	0·005256	0·005022	— 0·000234
10·88	0·005201	0·005566	+ 0·000356
11·11	0·006055	0·005688	— 0·000367
12·64	0·007053	0·006518	— 0·000535
12·69	0·006200	0·006545	+ 0·000345
14·57	0·007335	0·007617	+ 0·000282
17·58	0·009085	0·009448	+ 0·000363
22·58	0·013312	0·012806	— 0·000506
25·50	0·014653	0·014948	+ 0·000295
29·14	0.017861	0·017807	— 0·000054

Stickstoffoxydul

$$c'_\varrho = -0{\cdot}000089388 + 0{\cdot}000425984\,(p-1) + 0{\cdot}0000051346\,(p-1)^2$$

P Atm.	c'_ϱ beobacht.	c'_ϱ berechn.	Diff.
7·25	0·002573	0·002774	+ 0·000201
13·32	0·006408	0·005938	— 0·000470
15·63	0·007208	0·007242	+ 0·000034
19·37	0·009311	0·009469	+ 0·000158
25·13	0·013021	0·013179	+ 0·000158
34·31	0·019878	0·019797	— 0·000081

Durch einige vorläufige bei anderen Temperaturen ausgeführte Bestimmungen hat Verf. die Überzeugung gewonnen, dass die spezifische Wärme auch eine Funktion der Temperatur ist.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die auf die Volumeneinheit bezogene spezifische Wärme (c'_ϱ) schneller mit dem Druck zunimmt, als der einfachen Proportionalität entspricht, und ferner, dass, je mehr sich die Gase vom Boyle-Mariotteschen Gesetz entfernen, desto schneller ihre spezifische Wärme bei konstantem Druck und bezogen auf die Volumeinheit mit steigendem Druck wächst.

M. Le Blanc.

---

8. **Die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volum** von A. Bartoli und E. Stracciati (Il Nuovo Cimento **36,** 127—130. 1894). Vor kurzem haben die Verf. die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Druck zwischen 0° und 35° sorgfältig bestimmt (siehe diese Zeitschr. Ref. **11,** 429). Sie benutzen diese Bestimmungen, um die spezifische Wärme bei konstantem Volum zu berechnen nach Thomsons Formel

$$c_t = C_t - \frac{T}{E} \frac{10336}{K_t} \frac{(v_0 \delta_t)^2}{v_t}.$$

Hier bedeuten c_t und C_t die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volum bezw. bei konstantem Druck, bei der Temperatur t, K_t den Kompressionskoëffizienten, δ_t den Ausdehnungskoëffizienten, v das spezifische Volum des Wassers, E das mechanische Wärmeäquivalent und T die absolute Temperatur. Für den Kompressionskoëffizienten wurden die Werte von Tagliani und Vicentini benutzt, für das spezifische Volum die von Thiesen, Scheel und Marek (vergl. Landolt-Börnstein, Physik. Tabellen 1894). Der Ausdehnungskoëffizient wurde für jeden Grad nach einer von Rosetti gegebenen Formel berechnet. E erhielt den Wert 428. Als Wärmeeinheit wurde die wahre spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Druck und + 15° genommen. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Temperatur	c spez. Wärme bei konst. Volum	Temperatur	c spez. Wärme bei konst. Volum	Temperatur	c spez. Wärme bei konst. Volum
0°	1·00592	12°	0·99901	24°	0·99047
1	1·00561	13	0·99829	25	0·98984
2	1·00526	14	0·99757	26	0·98922
3	1·00485	15	0·99683	27	0·98864
4	1·00435	16	0·99611	28	0·98804
5	1·00380	17	0·99538	29	0·98755
6	1·00318	18	0·99467	30	0·98697
7	1·00255	19	0·99393	31	0·98648
8	1·00185	20	0·99320	32	0·98608
9	1·00117	21	0·99251	33	0·98562
10	1·00046	22	0·99180	34	0·88526
11	0·99973	23	0·99110	35	0·98490

Mit steigender Temperatur findet eine stetige, aber unregelmässige Abnahme statt.

M. Le Blanc.

---

9. Beziehung zwischen der Gefriertemperatur und der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser, das Salz gelöst enthält, von Silvio Lussana und Giovanni Bozzola (Il Nuovo Cimento, **35**, 31—35. 1894). Mit Dilatometern wurden die Dichtemaxima des Wassers sowie einiger Salzlösungen bestimmt. Das Dichtemaximum für Wasser wurde bei 4·15° gefunden. Sämtliche aufgelöste Stoffe (anorganische Salze) erniedrigten die Temperatur für das Dichtemaximum um so mehr, je grösser die aufgelöste Menge war. Die Versuche von de Coppet mit Alkoholzusatz, bei denen eine Temperaturerhöhung eintrat, halten Verf. nicht für einwurfsfrei. Setzt man zwei Salze nacheinander zu, so ist ihre Gesamtwirkung gleich der Summe der Einzelwirkungen. Zum Schluss wird die Meinung ausgesprochen, dass das Dichtemaximum mit einer molekularen Änderung im Zusammenhang stehe, und dass man die durch Auflösen fremder Stoffe hier bewirkte Temperaturerniedrigung mit einer Formel berechnen könne, die der van't Hoffschen in betreff der Gefrierpunktserniedrigung nachgebildet und entsprechend verändert sei (siehe auch diese Zeitschr. Ref. **11**, 279). *M. Le Blanc.*

10. Über die thermoelektromotorischen Kräfte zwischen zwei Elektrolyten und dem elektrischen Transport der Wärme in den Elektrolyten von H. Bagard (Ann. chim. phys. [7] **3**, 83—138. 1894). Über den Inhalt dieser Arbeit ist nach anderen Quellen bereits (**11**, 846; **12**, 531 und 534) berichtet worden; die vorliegende ausführliche Abhandlung enthält die eingehende Beschreibung der benutzten Methoden und erhaltenen Ergebnisse. Auch eine geschichtliche Einleitung ist vorhanden, doch fehlen in derselben gerade die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete, nämlich die von Nernst und Planck. Durch diese Vernachlässigung hat der Verfasser auf den interessantesten Teil verzichtet, welchen er seiner Arbeit hätte geben können. *W. O.*

11. Bemerkungen über die Grenzen der Elektrolyse von M. Berthelot (Ann. chim. phys. [7] **3**, 138—143. 1894). Der Verf. kommt nochmals auf die eigentlich schon erschöpfte Diskussion mit Le Blanc über diesen Gegenstand (**14**, 553 und **15**, 131) zurück, ohne neues beizubringen. Eine sachgemässe Darstellung der thatsächlichen Verhältnisse vermag der Ref. in dieser Darlegung nicht anzuerkennen. *W. O.*

12. Studien über Tautomerie von J. W. Brühl. 1. Abh. (Journ. pr. Ch. **50**, 119—221. 1894). In ähnlicher Weise, wie früher Perkin (**15**, 702), hat der Verf. sich bemüht, mit Hilfe der physikalischen Eigenschaften, speziell der Brechungsverhältnisse die Fragen bezüglich der Konstitution der sogenannten tautomeren Körper der Lösung näher zu führen. Es stehen sich bekanntlich hier zwei Ansichten gegenüber: die eine von Laar, dem Begründer des Gebietes, aufgestellte, wonach einem tautomeren Stoff beständig die beiden möglichen Formeln zukommen, und die andere, wohl von Hantzsch zuerst vertretene, dass ein solcher Stoff ein Gemisch von den beiden möglichen Formen ist, welche sich im Gleichgewicht befinden, und in dem unter gewissen Verhältnissen der eine oder der andere Bestandteil sehr vorwiegt. Da nun in einem besonders häufigen Falle der Tautomerie, den ketonartigen Stoffen, ein Unterschied der Molekularrefraktion sich

erwarten lässt, je nachdem der Stoff der einen oder der anderen Formel entspricht, so hat der Verf. unternommen, von etwa 40 hierhergehörigen Stoffen die erforderlichen Konstanten zu bestimmen. Auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen Abhandlung muss hier verwiesen werden, zumal sie vorwiegend speziell chemisches Interesse haben; das allgemeine Ergebnis, zu dem der Verf. gelangt, ist, dass die ursprüngliche Ansicht Laars nicht haltbar sei und die andere angenommen werden müsse, dass jedem derartigen Stoffe unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte Konstitution zukomme, mit der Massgabe, dass bei Zustandsänderungen, z. B. Temperaturänderungen, die eine Konstitution sich in die andere verwandeln könne.

Hierzu möchte der Ref. bemerken, dass nach seiner Ansicht ein experimentell aufweisbarer Unterschied zwischen den beiden Ansichten überhaupt schwerlich gemacht werden kann. Denn der gemachte Befund kann offenbar im Sinne Laars auch so gedeutet werden, dass bei dem beständigen Wechsel zwischen den beiden Zuständen die eine Form etwas länger oder kürzer bestehen bleibt, bevor sie sich umwandelt, als umgekehrt. Dadurch würde für bestimmte Bedingungen ein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden Formen gegeben sein, ganz wie es die andere Ansicht behauptet. Diese Darlegung soll nicht einen Grund für die Annahme Laars abgeben, sondern die Chemiker zu der Erörterung der Frage veranlassen, ob denn zwischen den beiden Absichten ein reeller, d. h. experimentell nachweisbarer, nicht bloss in dem Formelschema erscheinender Unterschied besteht.

Ferner ist auf einen Punkt hinzuweisen, den ich bei Gelegenheit des Referates über die Arbeit von Perkin schon kurz erwähnt habe, der aber inzwischen keine Beachtung gefunden hat. Nach allen Analogien erfolgen die gegenseitigen Umwandlungen der organischen Verbindungen, wie aller nicht ionisierten Stoffe mit grösserer oder geringerer Langsamkeit. Liegt also wirklich eine Umwandlung zweier verschieden konstituierter Stoffe ineinander vor, so ist darauf zu rechnen, dass man bei einer und derselben Temperatur einen und denselben Stoff mit verschiedenen Eigenschaften wird haben können, wenn z. B. die erste Probe vorher einige Zeit einer höheren, die andere einer niederen Temperatur ausgesetzt gewesen war. Andeutungen derartiger thermischer Nachwirkungen sind in der erwähnten Arbeit von Perkin gegeben; der Nachweis und das genaue Studium derselben würden voraussichtlich unzweifelhaftere Ergebnisse für das vorliegende Problem gewinnen lassen, als die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften ohne Rücksicht auf diesen Punkt. Denn wenn thermische Nachwirkung nachgewiesen ist, so ist damit auch die Umwandlung des Stoffes aus einem Zustande in einen anderen isomeren nachgewiesen. Alsdann wären auch die anderen vorhandenen, auf dem „Verteilungssatze" beruhenden Methoden zur Entscheidung, ob ein einheitlicher Stoff oder ein Gemisch vorliegt, mit Aussicht auf Erfolg anzuwenden.

W. O.

---

13. Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs von M. Fileti (Journ. f. pr. Chemie **50**, 222. 1894). Gegenüber der Arbeit von Harris und v. Meyer (**15**, 500) weist der Verf. darauf hin, dass er die Dampfdichtebestimmung des Quecksilberchlorürdampfes in einer Atmosphäre von Quecksilberchlorid im Jahre 1881 (Gazz. chim. **11**, 341) ausgeführt habe, welche einen auf die einfache Formel stimmenden Wert ergeben habe. Auch habe sich ein gekühltes, aussen vergoldetes Kupferrohr in einem solchen Gemenge von Dämpfen nicht amalgamiert. *W. O.*

---

14. Die Fortschritte und Aussichten der physikalischen Chemie von J. E. Trevor (Journ. of the Amer. Chem. Soc. **16.** 1894). In einer für das Verständnis weiterer Kreise berechneten Weise giebt der Verf. einen Überblick über die neueren Fortschritte unseres Gebietes, indem er ganz besonders die energetische Seite der Forschung in ihrer allgemeinen Bedeutung für die gesamte Naturauffassung betont. *W. O.*

15. Über eine Verbesserung an Halbschatten-Polarisatoren von F. Lippich (Ztschr. f. Instrumentenk. **14,** 326—327. 1894). Die Verbesserung besteht darin, dass man an Stelle des einen vorgesetzten Nicols, welcher die aus dem grossen Nicol kommenden Strahlen um nahezu 180° dreht (und der wie die Quarzplatte der Laurentschen Anordnung wirkt), deren zwei benutzt, durch welche das Gesichtsfeld in drei Teile zerlegt wird, so dass das nur durch den grossen Nicol allein gegangene Licht einen mittleren Streifen bildet, während die beiden kleinen Prismen die Seitenfelder geben. Durch den doppelten Kontrast wird die Genauigkeit der Einstellung vermehrt, und eine zweite Vermehrung lässt sich dadurch erzielen, dass man die beiden kleinen Prismen nicht streng parallel, sondern schwach gegeneinander geneigt aufstellt, wodurch man das Unsicherheitsgebiet der Einstellung weiter auf die Hälfte reduzieren kann. Durch einen vorläufigen Versuch hat sich der Verf. von der Wirksamkeit der Anordnung überzeugt. *W. O.*

16. Vergleichende Untersuchung der von Amagat beobachteten Isothermen mit den nach der Formel von van der Waals berechneten von P. de Heen und F. V. Dwelshauvers-Dery (Bull. Ac. de Belgique **28,** 46—57. 1894). Bei höheren Temperaturen giebt die Formel einen ziemlich guten Anschluss; sie kann aber nicht die innere Kondensation darstellen. Indem die Verf. die beiden Konstanten der Formel als Funktionen der Temperatur behandelten und für jede Isotherme besonders bestimmten, konnten sie einen besseren Anschluss erhalten. Sie fanden die Konstante a durch ein Minimum gehend, welches bei 198° liegt, was sie nicht erwarteten. *W. O.*

17. Bestimmung des Volums von Flüssigkeit und Gas oberhalb der kritischen Temperatur von P. de Heen (Bull. Ac. de Belgique **27,** 580—586. 1894). Der Verf. nimmt an, dass oberhalb des kritischen Punktes für einen gegebenen Stoff zwei verschiedene Zustände möglich sind, von denen der eine eine reine Fortsetzung des Flüssigkeitszustandes ist, der andere mit einer geringeren Dichte begabt ist und mit dem Gaszustande in Verbindung gesetzt werden kann. Wovon es abhängt, ob man den einen oder den anderen beobachten kann, hat er noch nicht ermitteln können; er hat den ersten hauptsächlich erhalten, wenn er die Flüssigkeit unmittelbar durch Quecksilber abschloss, den anderen, wenn er ein elastisches Kissen von Luft eingeschaltet hatte. Über die entsprechenden Zustandskurven für Äther werden einige Messungsreihen gegeben. *W. O.*

18. Experimenteller Nachweis des völlig zufälligen Charakters des kritischen Zustandes von P. de Heen (Bull. Ac. de Belgique **27,** 348—354. 1894). Es wurde Amylen mit der kritischen Temperatur 201° und dem kritischen Druck

38 Atm. in ein Trichterrohr von 1 mm Weite gebracht und Quecksilber darüber bis in den Trichter. Wenn auf das Quecksilber ein Druck von nur 5 Atm. ausgeübt wurde, so konnte man durch die kritische Temperatur gehen, ohne dass die bekannten kritischen Erscheinungen der Nebelbildung und der Schlien auftraten. Ist einmal Dampf gebildet, so erfolgen die gewöhnlichen Erscheinungen.

Der Schluss, dass beim kritischen Zustande ein Gemisch von „liquidogenen“ und „gasogenen“ Molekeln vorliege, erscheint kaum gerechtfertigt. Vielmehr ist zu bedenken, dass die Dampfbildung kein notwendiger Vorgang ist, und dass man sich daher ganz wohl Fälle denken kann, wo unter Vermeidung der Dampfbildung der Stoff aus dem flüssigen Zustande unmittelbar in den kritischen übergeht. Immerhin ist die Beobachtung, dass sich ein solcher Fall verhältnismässig leicht herstellen lässt, von nicht geringem Interesse. *W. O.*

---

19. Bestimmung des Einflusses, welchen der Druck auf die spezifische Wärme ober- und unterhalb der kritischen Temperatur hat von P. de Heen (Bull. Acad. de Belg. **27**, 232—240. 1894). Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in einen stählernen Cylinder eingeschlossen, der mit den erforderlichen Vorrichtungen versehen war, um jeden erwünschten Druck herzustellen und zu erhalten. Indem dieser Cylinder mit einem Mantel von Quecksilberdampf umgeben wurde, konnte man aus der Zeit der Erwärmung um je 50 Grade die spezifische Wärme des Inhaltes ermitteln, nachdem Aichungsversuche mit Wasser vorangegangen waren. Folgende mit Äther erhaltenen Zahlen geben ein Bild von dem Verhalten der Flüssigkeiten unter diesen Umständen.

Druck	150—200°	200—250°	250—300°
50	1·128	1·277	0·940
100	1·041	1·121	0·669
300	0·976	0·961	0·605

Die spezifische Wärme nimmt also in der Nähe des kritischen Punktes mit steigendem Druck ab.

An dieses Ergebnis fügt der Verf. einige theoretische Erörterungen.

W. O.

---

20. Über eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck der Lösungen von B. Moore (Phil. Mag. **38**, 279—285. 1894). Der Verf. meint, dass zur Zeit die Ursache des osmotischen Druckes unbekannt sei, wenn man auch dessen Gesetze kenne, und versucht, aus den Erscheinungen der Oberflächenspannung eine solche Ursache herzuleiten. Er betrachtet zu diesem Zwecke die Grenze zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel in einer kapillaren Röhre und berechnet den Durchmesser, welchen diese haben müsste, wenn der Unterschied des kapillaren Druckes an derselben den Betrag des osmotischen Druckes erreichen soll. Unter Benutzung der von Rother für Kochsalzlösungen angegebenen Werte erhält er hierfür 18×10^{-7} cm, eine Zahl von der Grössenordnung der „molekularen Dimensionen“. Er vermutet hiernach, dass die halbdurchlässigen Scheidewände Poren von dieser Grösse haben und demgemäss der osmotische Druck als ein kapillarer aufzufassen ist.

Gegen diese Betrachtung kann eingewendet werden, dass es hier nicht auf den Unterschied der Oberflächenspannungen beider Flüssigkeiten gegen Luft oder

ihren eigenen Dampf ankommt, sondern auf die an der gemeinsamen Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten, welche jenem Unterschiede keineswegs gleich zu sein braucht. Ferner aber ist eine solche gemeinsame Grenzfläche zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel überhaupt nie vorhanden, denn beide Flüssigkeiten sind stets in allen Verhältnissen mischbar. Also kann auch nach der Meinung des Ref. überhaupt in diesem Falle von einer Möglichkeit der kapillaren Wirkung nicht die Rede sein. Beobachtet man das Verhalten zweier Flüssigkeiten, welche z. B. durch Temperaturerhöhung in allen Verhältnissen mischbar werden, so findet man, dass ihre gemeinsame Oberflächenspannung mit der Annäherung an den Mischungspunkt immer kleiner wird und bei der Erreichung des Punktes verschwindet. Bei Flüssigkeiten, welche an der Grenze der Mischbarkeit stehen, ist also die gemeinsame Oberflächenspannung null, und bei solchen, die über die Grenze hinausgehen, d. h. bei beliebig mischbaren Flüssigkeiten im gewöhnlichen Sinne, hat die (hypothetische) gemeinsame Oberflächenspannung ein negatives Zeichen, d. h. die Oberfläche ist nicht bestrebt, sich zu verkleinern, sondern zu vergrössern. Da diesem Bestreben nichts entgegensteht, so ist Gleichgewicht nicht vorhanden, die Oberfläche wird unbegrenzt gross, d. h. die Flüssigkeiten bewegen sich, bis sie sich vollständig vermischt haben. In diesen Betrachtungen scheint dem Ref. die vom Verf. gesuchte Beziehung zwischen Oberflächenspannung und osmotischem Druck zu liegen.

W. O.

---

21. Versuche über die Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur bei verdünnten Gasen von E. C. C. Baly und W. Ramsay (Phil. Mag. **38**, 301—327. 1894). Zunächst zu dem Zwecke, die Bedeutung der mit dem MacLeodschen Manometer erhaltenen Werte für sehr kleine Drucke und ihre etwaigen Fehlerquellen zu ermitteln, wurden Versuche unternommen, die in der Folge noch auf einige andere Fragen ausgedehnt wurden. Insbesondere ist die Ausdehnung der Gase bei sehr kleinen Drucken untersucht worden.

Für letzteren Zweck wurde insbesondere so verfahren, dass zwei Manometer nach MacLeod gleichzeitig ausgepumpt und gleichzeitig verschlossen wurden, indem das eine bei einer viel höheren Temperatur sich befand als das andere. Nachdem beide auf gleiche Temperatur gebracht worden sind, wird der Druck abgelesen und aus dem Unterschiede kann die Ausdehnung des Gases berechnet werden.

Die Verf. sind sich völlig klar darüber, dass durch die Ablösung von Gas von den Gefässwänden erhebliche Fehler entstehen können, und haben alles erforderliche gethan, um diese zu vermeiden. Wasserstoff scheint solchen Fehlern nicht unterworfen zu sein, denn verschiedene Manometer, die mit anderen Gasen sehr verschiedene Ablesungen gaben, wurden bei der Anwendung von Wasserstoff übereinstimmend.

Indem wegen der weiteren, vielfach interessanten Ergebnisse auf die Abhandlung verwiesen werden muss, sei die Zusammenfassung der Hauptresultate mitgeteilt, welche die Verf. am Schlusse ihrer Arbeit geben.

Der Ausdehnungskoëffizient des Wasserstoffs nimmt mit abnehmendem Druck ab. Bis zu Drucken von 0·1 mm ist er normal.

Der Ausdehnungskoëffizient des Sauerstoffs ist grösser als der normale und nimmt mit abnehmendem Druck zu bis 1 : 233 bei 1·4 mm. Bei 0·7 mm ist ein

bestimmter Koëffizient nicht zu beobachten, da hier die zuerst von Bohr beobachtete Unregelmässigkeit auftritt. Darüber hinaus wird der Koëffizient wieder ziemlich konstant und zeigt mit abnehmendem Druck noch eine kleine Neigung zuzunehmen.

Bei Stickstoff ist der Koëffizient kleiner als der normale (1 : 304) bei Drucken zwischen 5 und 1 mm; bei niederen Drucken nimmt der Koëffizient wie beim Wasserstoff ab, d. h. das Gas wird elastischer.

Soweit Versuche mit Kohlendioxyd möglich waren, verhält es sich wie Stickstoff und Wasserstoff; doch sind wegen seiner Neigung, adsorbiert zu werden, genaue Ergebnisse nicht möglich. *W. O.*

---

22. Über das Verhalten des Chloralhydrats zu Alkohol von Ed. Schär (Journ. d. Pharm. von Elsass-Lothringen 1894, Nr. 8). Chloralalkoholat löst sich in Wasser nicht augenblicklich auf, sondern zerfliesst zu einer öligen, mit Wasser nicht mischbaren Schicht, welche bei längerem Stehen in Wasser löslich wird. Der Verf. deutet dies offenbar richtig dahin, dass sich beim Stehen unter Wasser das Alkoholat langsam in Hydrat verwandelt, welches dann als solches löslich ist. Umgekehrt wird nachgewiesen, dass, wenn man eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat unmittelbar nach ihrer Herstellung in Wasser giesst, man eine klare Lösung erhält; lässt man aber die ursprüngliche Flüssigkeit stehen, so vermischt sie sich bald nicht mehr mit Wasser, sondern scheidet die aus Alkoholat entstehende ölige Flüssigkeit ab, welche sich nur langsam wieder löst. Hier findet also eine Verdrängung des Wassers durch den Alkohol statt, und in der alkoholischen Lösung ist nach dem Stehen Alkoholat anzunehmen.

Man hat es also hier mit gegenseitigen Umsetzungen, ähnlich den Reaktionen der Salze zu thun. Charakteristisch für diese Vorgänge zwischen Nicht-Ionen ist die erhebliche Langsamkeit, mit welcher sie sich vollziehen.

Der Verf. bemerkt zum Schlusse, dass über diese Erscheinungen weiter gearbeitet wird, und bezeichnet das Chloralhydrat als eine Fundgrube stets neuer und unerwarteter Eigenschaften. *W. O.*

---

23. Über die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare von W. Muthmann und O. Kuntze (Ztsch. f. Kryst. **23,** 368—378. 1894). Um weitere Versuchsergebnisse über das Verhalten der isomorphen Gemenge bezüglich der Löslichkeit beizubringen, haben die Verf. die Paare Monokaliumphosphat und -arseniat, Kaliumperchlorat und -permanganat, Kalium- und Rubidiumpermanganat untersucht. Zur Erlangung der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Krystalle verfuhren die Verf. sehr rationell, indem sie die Lösungen übersättigten und eine möglichst plötzliche Krystallisation einleiteten. Das erhaltene Krystallmehl wurde noch längere Zeit mit der Lösung in Berührung gelassen, um sich mit dieser so vollständig wie möglich auszugleichen. Leider haben die Verf. versäumt, Versuche darüber zu machen, ob und in welchem Umfange dies nötig war; der Ref. ist geneigt zu glauben, dass unter diesen Umständen sofort der Gleichgewichtszustand eintritt.

Die Ergebnisse lassen sich am besten in den Kurven 1 bis 3 übersehen, in welchem die Gehalte an dem einen Salz in der Lösung als Ordinaten, die in den

Mischkrystallen als Abscissen eingetragen sind. Am einfachsten ist der erstgenannte Fall, dem die Fig. 1 entspricht; es folgt, dass in einer bei 7° gesättigten Lösung von Monokaliumphosphat der osmotische Druck am kleinsten, in einer solchen des Arsensalzes am grössten ist und dass derselbe in Mischlösungen mit zunehmenden Gehalte an dem Arsensalze stetig zunimmt.

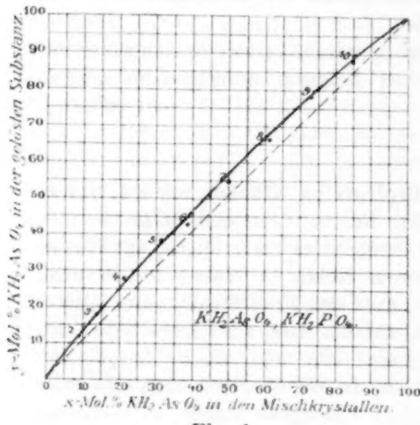


Fig. 1.

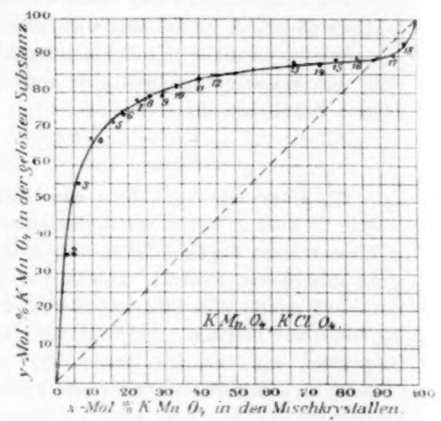


Fig. 2.

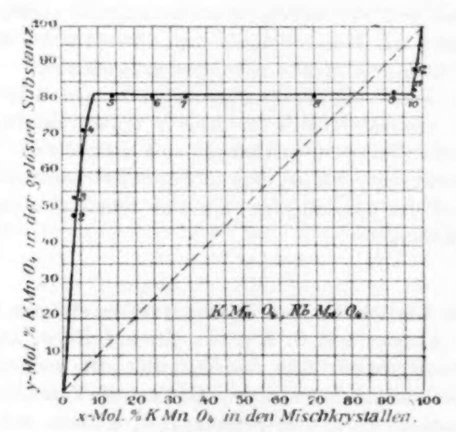


Fig. 3.

Der zweite Fall zeigt viel verwickeltere Eigenschaften. Die Kurve hat einen Wendepunkt an der Stelle, wo die Zusammensetzung der Mischkrystalle und der Lösung gleich sind; ein solches Gemisch kann durch Umkrystallisieren nicht getrennt werden und verhält sich wie ein konstant siedendes Gemisch.

Der dritte Fall zeigt eine ganz abweichende Kurve, die daher rührt, dass Mischkrystalle nicht in allen Verhältnissen möglich sind. Zwischen zwei Verhältnissen, den Grenzwerten der möglichen Gemische, hat die Lösung immer dasselbe Verhältnis zwischen beiden Salzen, während die Zusammensetzung des Abgeschiedenen wechselt. In dieser mittleren Periode scheiden sich keine einheitlichen

Mischkrystalle aus, sondern wechselnde Gemenge der beiden „gesättigten“ Krystallarten. Auch hier ist die Analogie mit den teilweise mischbaren Lösungen unverkennbar.

Alle diese Ergebnisse entsprechen den von Roozeboom dargelegten Möglichkeiten (8, 504 und 531). *W. O.*

---

24. Die thermoelektrischen Eigenschaften von Platinoid und Manganin von R. O. Peirce (Amer. Journ. of Science, **48**, 302—306. 1894). Bei diesen beiden, für elektrische Widerstände benutzten Stoffen erwies sich die thermoelektrische Kraft gegen reines Kupfer ziemlich klein, doch war sie bei Manganin erheblich geringer, als bei Platinoid. Daraus ergiebt sich, dass ersteres für die Herstellung von Widerständen vorzuziehen ist, wenn man Ursache hat, Thermoströme zu fürchten. *W. O.*

---

25. Über Lösungen von metallischem Silber von Carey Lea (Amer. Journ. of Science **48**, 343. 1894). Der Verf. erörtert die Frage, ob die von ihm dargestellten Lösungen von metallischem Silber, von deren kolloïdalem Zustande er sich wiederholt überzeugt, indem er sie völlig unfähig findet, durch Pergamentpapier zu diffundieren, polymerisiertes Silber enthalten, oder einfaches. Er untersucht solche Lösungen auf ihre Fähigkeit, das Licht zu zerstreuen, und findet sie völlig klar. Da ferner das gelöste Silber sehr leicht sich oxydieren und chlorieren lässt, so neigt er sich zu der Ansicht, dass keine Polymerisation vorliege, und dass demnach die Ansicht von Barus und Schneider (8, 298) zu verwerfen sei. *W. O.*

---

26. Die Methode der Gewebspannung zur Bestimmung des Molekulargewichts von K. Schreber (Mitt. d. naturwiss. Vereins f. Neu-Vorpommern und Rügen, 1894. 5 S.). Der Verf. giebt an, dass der Blütenstiel des gemeinen Löwenzahns (Butterblume, leontodon taraxacum) ein gutes Material abgiebt, um die von de Vries angegebene Methode auszuführen. In dem einen mitgeteilten Versuch wird aus dem Konzentrationsverhältnis zwischen isotonischen Lösungen von Salpeter und Rohrzucker unter Berücksichtigung des Dissociationszustandes das Molekulargewicht des Zuckers gleich 311 statt 342 erhalten. Der Verf. giebt dazu an, dass er absichtlich den Versuch in recht roher Form ausgeführt habe; lehrreicher wäre es gewesen, wenn er ihn in recht genauer Form ausgeführt hätte. *W. O.*

---

27. Die Energie als zusammenfassendes Prinzip in der Physik von Karl Schreber (Naturwiss. Rundschau 480—481 und 493—495. 1894). Der Verf. giebt die vom Ref. in seinen Studien zur Energetik aufgestellten Gesichtspunkte in abgekürzter Darstellung wieder, ohne mit einem Worte auf seine Quelle hinzudeuten. Die einzige Gelegenheit, bei der der Name des Ref. genannt wird, hat den polemischen Zweck, das von demselben seinerzeit vermutete dritte Prinzip der Energetik, das sich auf die Kapazitätsgrössen beziehen müsste, als unmöglich hinzustellen. Abgesehen davon, dass der vom Verf. angegebene Grund, der Gedanke hätte deshalb keine Aussicht, jemals bestätigt zu werden, weil die Kapazitäten nicht unabhängig voneinander sind, wie die Intensitäten, dem Ref. nicht verständlich ist, hat die Frage dadurch längst ihre Erledigung gefunden, dass dieses dritte

Prinzip von Le Chatelier ausgesprochen worden ist, in dem Satze, dass in einem geschlossenen Gebilde die Kapazitäten konstant sind. Und zwar bezieht sich der Satz wirklich, wie vorausgesehen war, auf die Kapazitätsgrössen. *W. O.*

28. Die innere Reibung von Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol in der Nähe der Siedetemperatur von B. Völlmer (Festschr. des Realgymn. der Frankeschen Stiftungen, 1894. 24 S.). Mittels einer Ausflusspipette hat der Verf. die in der Überschrift angegebene Grösse bestimmt, und aus seinen Ergebnissen die angenäherte Beziehung gefunden: $w\varphi = \sqrt{\eta}$ konst., wo w die Dampfwärme, φ das Molekularvolum und η die Reibung ist. Alle Zahlen gelten für die Siedetemperatur des betreffenden Stoffes. Der Wert der Konstanten ist für Wasser und die beiden Alkohole sehr nahe übereinstimmend, bei den beiden anderen Stoffen weicht er in entgegengesetztem Sinne bis auf 15 Prozent ab.

W. O.

---

29. Über die Symmetrie bei den physikalischen Erscheinungen: Symmetrie eines elektrischen und eines magnetischen Feldes von P. Curie (Journ. de Phys. **3**, 393—415. 1894). Der Verf. weist darauf hin, dass man von dem Symmetriebegriff, welcher sich in der Krystallphysik als massgebend erwiesen hat, auch in andern Gebieten der Physik Gebrauch machen könne. Nachdem er die drei Arten von Deckoperationen, welche die Elemente der Symmetrie bedingen, und ihre Verbindungen beschrieben hat, stellt er folgende allgemeine Sätze auf:

Die charakteristische Symmetrie einer Erscheinung ist die höchste Symmetrie, welche mit der Erscheinung verträglich ist.

Eine Erscheinung kann in einem Mittel vorhanden sein, welches entweder seine charakteristische Symmetrie besitzt, oder eine der Untergruppen dieser.

Mit anderen Worten: es können gewisse Symmetrieelemente zugleich mit gewissen Erscheinungen zusammenbestehen, doch ist es nicht nötig. Nötig ist, dass gewisse Symmetrieelemente nicht existieren. Die Dissymmetrie bringt die Erscheinung hervor.

Bringen gewisse Ursachen gewisse Wirkungen hervor, so müssen sich die Symmetrieelemente der Ursachen in den Wirkungen wiederfinden.

Lassen gewisse Wirkungen eine bestimmte Dissymmetrie erkennen, so muss sich diese Dissymmetrie in den Ursachen wiederfinden.

Das Umgekehrte dieser beiden Sätze ist nicht wahr.

Alsdann geht der Verf. zur Aufstellung der Gruppen über, welche eine Axe der Symmetrie enthalten; es giebt deren fünf, die mit den Buchstaben a, b, c, d, e unterschieden werden. Die symmetrischste dieser Gruppen a. ist die cylindrische; sie wird durch einen in einem Sinne komprimierten isotropen Körper dargestellt, und ihr gehören die gewöhnlichen einaxigen Krystalle an. Die Gruppe b. wird durch einen tordierten Cylinder dargestellt; sie besitzt weder eine Ebene, noch ein Zentrum der Symmetrie. Die Krystallform des Quarz, eine mit einer optisch aktiven Flüssigkeit gefüllte Röhre sind weitere Beispiele.

Wird die Symmetrieaxe des Falles b. an ihren beiden Enden verschieden, so tritt der dritte Fall c. ein, der durch einen Kegelstumpf veranschaulicht wird. Dieser Symmetrie gehört ein elektrisches Feld an, und der Verf. zeigt an den pyro- und

piezoelektrischen Erscheinungen, dass die Thatsachen dieser Bestimmung genau entsprechen.

Die Gruppe d. wird durch einen um seine Axe rotierenden Cylinder dargestellt; sie besitzt gleichfalls eine an den Enden verschiedene Symmetrieaxe, aber auch ein Centrum und unendlich viele Ebenen der Symmetrie. Hierher gehören die magnetischen Erscheinungen; es ist dies die Symmetrie eines magnetischen Feldes. Ein elektrischer Strom, der ein solches Feld erzeugen soll, muss die gleiche Symmetrie annehmen, d. h. er muss kreisförmig um eine Axe gehen, wie das die Erfahrung lehrt.

Die Gruppe e. ist eine Vereinigung aller bisher aufgestellter Dissymmetrien; sie ist enantiomorph und in einem solchen Mittel können alle oben erwähnten Erscheinungen auftreten.

Lässt man zwei Erscheinungen von verschiedener Natur gleichzeitig in demselben Mittel stattfinden, so superponieren sich die Dissymmetrien. Ein Eisendraht, welcher seiner Länge nach magnetisiert ist und in gleichem Sinne von einem elektrischen Strome durchflossen wird, muss sich tordieren, wie auch Wiedemann gefunden hat. Auch die Hallsche Erscheinung erweist sich auf diese Weise als bedingt.

Zum Schluss weist der Verf. darauf hin, dass bei unvollkommener Bekanntschaft mit den Erscheinungen man oft zweifelhaft sein könne, welche Gruppe man wählen müsse. So ist es möglich, für die meisten Thatsachen die Zuordnung der elektrischen und der magnetischen Erscheinungen zu den beiden Gruppen zu vertauschen. So kann die ganze Elektrodynamik, der Elektromagnetismus neben den einfachen Erscheinungen der beiden Agentien allein bei einer solchen Vertauschung widerspruchsfrei dargestellt werden; erst die elektrochemischen Erscheinungen, die der magnetischen Drehung der Polarisationsebene und andere dieser Art bestimmen endgültig die Zugehörigkeit.

Der Ref. hat von dem reichen Inhalt der vorliegenden Arbeit nur ein unvollkommenes Bild geben können und empfiehlt sie denen, die es angeht, dringend zum unmittelbaren Studium. Er möchte hinzufügen, dass sich die Frage noch allgemeiner, ohne ausschliessliche Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse, behandeln lässt; es ergeben sich dabei für die Systematik der Energieerscheinungen ähnliche, zum Teil noch viel weiter reichende Gesichtspunkte: mit deren Untersuchung er schon seit längerer Zeit beschäftigt ist. *W. O.*

---

30. Kolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaar von H. Krüss (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1894, 283—285). Gegen die von der Zeissschen Firma ausgeführte Konstruktion (**15**, 500) wird geltend gemacht, dass die beiden Strahlen verschiedene Wege im Glase zurücklegen, und daher die Absorption des letzteren einen Fehler bedingt. In einem den wirklichen Verhältnissen ungefähr entsprechenden Falle ergab sich ein Verlust von etwa 7 $^0/_0$, was nicht vernachlässigt werden kann. Um gleiche Wege des Lichtes im Glase herzustellen, kann bei dieser Form das kleinere Prisma entsprechend nach unten verlängert werden.

W. O.

---

31. Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens von F. Förster (Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, 381—396.

1894). Die Versuche beziehen sich auf die Widerstandsfähigkeit gegen kaltes und heisses Wasser, sowie gegen Alkali und Soda. Es ergiebt sich, dass zur Zeit in Deutschland mehrfach ein sehr gutes Geräteglas hergestellt wird, welches dem von Stas bei seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzten nicht nachsteht, ja ihm zum Teil überlegen ist. Die Einzelheiten müssen an angegebenem Orte nachgesehen werden. *W. O.*

---

32. Über die Bestimmung der Zähigkeit des Wassers durch Hannay von Barnett (Proc. Roy. Soc., 6. Mai, 1894). Bei dem Versuche, die von Hannay in den Phil. Trans. 1879, 275 mitgeteilten Zahlen zu berechnen, ergab sich gar keine Übereinstimmung mit den von anderen bestimmten Werten. Der Verf. war nicht imstande, den vorgefallenen Irrtum aufzufinden. *W. O.*

---

33. Zur Kenntnis des Ablaufes der Lichtemission von G. Jaumann (Wien. Ak. Ber. **103,** Mai 1894. 10 S.). Es wird gezeigt, dass bei der Annahme, die Lichtschwingungen seien stark gedämpfte Funktionen einer periodischen Ursache, sich die wesentlichsten Spektralerscheinungen darstellen lassen. Insbesondere ergiebt sich das Gesetz von Balmer und Deslandres. Um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass dieses Gesetz nicht streng zutrifft, kann man annehmen, dass die Schwingungsursache selbst wieder gedämpft ist.

Für die nähere Ausführung dieses beachtenswerten Versuches sei auf die Abhandlung verwiesen. *W. O.*

---

34. Über die Eigenschaften sehr reiner Gase in der Nähe des kritischen Punktes von P. Villard (Journ. de Phys. **3,** 441—451. 1894). Angesichts des sehr grossen Einflusses, welchen Spuren gasförmiger Verunreinigungen gerade in der Nähe des kritischen Punktes auf die entsprechenden Erscheinungen haben müssen, hat der Verf. mit besonderer Sorgfalt Stickoxydul und Kohlendioxyd rein in Röhren gebracht, indem er sich im wesentlichen eines Destillationsverfahrens bediente. Eine grosse Mannigfaltigkeit von Versuchen, die er mit so hergestellten Proben anstellte, brachte ihn gleichfalls zu der Überzeugung, dass keine von den vielfach beschriebenen Anomalien einem reinen Stoffe zukommt, und dass die ursprüngliche, von Andrews vertretene Auffassung der Erscheinungen vollkommen den Thatsachen entspricht. *W. O.*

---

35. Über einen neuen Stoff mit doppeltem Drehvermögen von G. Wyruboff (Journ. de phys. **3,** 451—454. 1894). Unter dieser Bezeichnung versteht der Verf. einen Stoff, welcher sowohl in fester Gestalt, als Krystall, wie auch in Lösung optisches Drehvermögen hat. Der geringen Zahl solcher Stoffe fügt er das neutrale Rubidiumtartrat hinzu, welches sich in beliebig grossen Krystallen erhalten lässt und die besondere Eigentümlichkeit hat, dass es in der Lösung nach der entgegengesetzten Richtung dreht, wie in Krystallgestalt. Für das Rechtstartrat wurde die spezifische Drehung der Krystalle zu — 10·7 gefunden, die Lösung gab unabhängig von der Konzentration + 20·1. Der Verf. hat auch das linke Salz hergestellt, und wie zu erwarten, eine vollkommene optische Symmetrie gefunden. *W. O.*

---

36. Über die chemische Natur der Metalllegierungen von F. Förster (Naturw. Rundschau 1894, Nr. 36 u. ff.). In leicht lesbarer Gestalt giebt der Verf. eine sehr schätzenswerte Zusammenstellung dessen, was man über die Beschaffenheit der Legierungen weiss, bez. mit einiger Sicherheit vermuten kann. Es ergiebt sich, dass, wie in vielen anderen Gebieten, so auch in diesem, die neueren Errungenschaften der allgemeinen Chemie eine grosse Zahl von Erscheinungen aufklären, ja auch voraussehen lassen, welche den älteren Forschern unzusammenhängende Thatsachen, ja auch Rätsel waren. *W. O.*

---

37. Einige Beiträge zur Kenntnis der isomorphen Mischkrystalle von H. Ambronn und M. Le Blanc (Ber. sächs. Ges. der Wissensch. 1894, 173—184). Ein Versuch, mittels des Totalrefraktometers die Brechungskoëffizienten von isomorphen Gemischen aus Baryum- und Bleinitrat zu ermitteln, gelang nicht, weil überhaupt keine scharfe Grenze zu erreichen war (**10**, 433); bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop fanden sich die Mischkrystalle doppelbrechend. Die Gemische wurden nun mit einer gesättigten Lösung von Baryumnitrat behandelt, und es ergab sich, dass das Bleinitrat herausgelöst werden konnte, ohne dass der Krystall zerfiel. Vielmehr blieb ein Skelett nach, welches aus regelmässig angeordneten Baryumnitratteilchen von etwa 0·03 mm Seite bestand. Dabei verschwindet die Doppelbrechung vollständig. Dadurch werden die bisherigen Ansichten von der „molekularen“ Mischung der Bestandteile in den isomorphen Mischlingen sehr abgeändert; sie erweisen sich vielmehr als ziemlich grobe mechanische Gemenge.

Beim Behandeln mit einer gesättigten Lösung von Bleinitrat wurden keine zusammenhängenden Skelette erhalten, sondern der Krystall zerfiel zu Mehl. Wurde der Vorgang unterbrochen, so waren auf der Oberfläche ähnliche Erscheinungen vorhanden, wie im ersten Falle, doch hatten die umgewandelten Schichten keinen Zusammenhang.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit den Nitraten von Blei und Strontium erhalten. Krystallisationen aus allen drei Nitraten ergaben ein Mischungsverhältnis, bei welchem das Gemenge wieder isotrop ist. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass die Doppelbrechung bei den Gemengen des Bleinitrats mit den beiden anderen Nitraten ein entgegengesetztes Zeichen hat; beide Störungen können sich also gegenseitig aufheben.

Entwässerungsversuche gaben keine entsprechenden Erscheinungen; an einem Gemenge von Silber- und Natriumnitrat wurden die Vorgänge dadurch kompliziert, dass die rhomboëdrische Form des Silbernitrats nicht beständig ist, und beim Herauslösen des Natriumnitrats aus dem Gemenge der Rückstand sofort die andere Form annahm. *W. O.*

---

38. Über Hydrolyse in einigen wässerigen Salzlösungen von J. Walker (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1894. 255—263). Um über den noch einigermassen zweifelhaften Zustand einer wässerigen Lösung von Natriumsulfid, Na^2S, Auskunft zu erhalten, hat der Verf. sich zunächst überzeugt, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keinen Schwefelwasserstoff an durchstreichendes Wasserstoffgas abgab; bei etwas höherer Temperatur tritt dies aber in messbarer Weise ein.

Eine Lösung von Natriumsulfhydrid verseift Äthylacetat kaum, enthält also nur sehr geringe Mengen von Hydroxylionen; auch zeigt die Zunahme der Leit-

fähigkeit zwischen 32 und 1024 Litern, welche neun Einheiten beträgt, dass sich die Lösung wie die des Salzes einer einbasischen Säure verhält. Eine Lösung des Sulfids dagegen verhält sich bei der Verseifung genau wie eine Lösung, welche die der Hälfte des Natriums entsprechende Menge von Natriumhydroxyd enthält. Auch die Leitfähigkeit berechtigt zu dem Schlusse, dass die Lösung aus $Na \mid HS$ und $Na \mid OH$[1]) besteht.

Ferner wurden die Natriumsalze des Acetessigesters und des Methylacetessigesters in wässeriger Lösung untersucht; beide sind stark hydrolysiert, das zweite aber viel mehr. Dies stimmt mit einer von Walden ausgeführten Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen der beiden freien Ester, welche für die Methylverbindung bedeutend kleinere Werte ergeben hatte.

W. O.

---

39. Über die Beziehungen zwischen der Zähigkeit (inneren Reibung) der Flüssigkeiten und deren chemischer Natur von T. E. Thorpe und J. W. Rodger (Phil. Trans. 1894, 397–710). Von der früher im Auszuge (**14,** 361) mitgeteilten Arbeit ist an der angegebenen Stelle die ausführliche Darstellung erschienen. Die Untersuchung ist als „Bakerian Lecture" der Royal Society vorgelegt worden.

W. O.

---

40. Über die Polarisationskapazität von E. Bouty (Journ. de Phys. **3,** 498 bis 512. 1894). Die Abhandlung ist ein kurzer Auszug einer in den Ann. chim. phys. (7) **3,** 145—209, 1894, abgedruckten ausgedehnten Arbeit. Es werden zuerst die Methoden beschrieben, um sowohl den Ladungs- wie den Entladungsvorgang zu messen. Für die scheinbare Ladungskapazität ergiebt sich eine Formel von der Gestalt $p = At(1 + bt)$, welche die Beobachtungen gut darstellt; darin ist p die Polarisation und t die Zeit. Der Koëffizient A ist in einem gegebenen Voltameter proportional der anfänglichen Stromstärke I_0, so dass man setzen kann $A = I_0/C$, und $p = I_0 t/C(1 + bt)$. Die Konstante C zeigt ihre Bedeutung, wenn man $t = 0$ setzt; sie ist die Anfangskapazität der Polarisation des Voltameters für eine verschwindende elektromotorische Kraft der Polarisation. B ergiebt sich durch eine geeignete Diskussion als der Geschwindigkeitsfaktor der Depolarisation des Voltameters.

Die Lage der beiden Platten des Voltameters hat keinen Einfluss; es kann für jede der Elektroden eine individuelle Polarisationskapazität bestimmt werden, so dass man ein Voltameter nicht als einen einzigen Kondensator, sondern als einen Doppelkondensator aufzufassen hat. Blondlot hat gefunden, dass die Kapazität unabhängig vom Sinne des Stromes ist. Alle diese Thatsachen lassen sich mit der Lehre von den Doppelschichten gut vereinigen.

Steigert man indessen die Intensität der Ladeströme, so bleibt zwar C wesentlich konstant, B wächst dagegen mit der Stromstärke, und zwar nahezu

---

[1]) Es hat sich für mich wiederholt das Bedürfnis gezeigt, die Thatsache der Ionisation eines gelösten Stoffes in einem kurzen Zeichen auszudrücken, und ich schlage deshalb die oben gebrauchte Art zu diesem Zwecke vor. Soll also dargestellt werden, dass z. B. in einer Lösung von Natriumnitrat Ionen vorhanden sind, so ist die Formel $Na \mid NO^3$ zu schreiben; $NaNO^3$ würde nichtdissociiertes Salz darstellen. Ein Bedürfnis, Kation und Anion zu unterscheiden, dürfte sich kaum jemals zu anderen, als didaktischen Zwecken einstellen, und dann mag die bereits vielfach gebrauchte Form $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{NO^3}$ benutzt werden, die typographisch bequemer durch $Na^{\cdot}$ und $NO^{3'}$ ersetzt werden kann.

linear. Die Formel lässt sich dann auf die Gestalt bringen $p = Q/(1 + \beta t + \gamma Q)$, wo Q die durch den Stromkreis gegangene Elektrizitätsmenge ist. Das unabhängige Auftreten des Zeitgliedes γt drückt die nichtumkehrbaren elektrochemischen Vorgänge aus.

Aus der Gesamtheit seiner Untersuchungen zieht der Verf. den Schluss, dass die Umkehrbarkeit der Polarisationserscheinungen vollkommen ist, wenn man die Polarisation und die Ladungsdauer unendlich klein nimmt. Der Ausdruck Polarisationskapazität hat nur für verschwindend kleine Werte von p und t einen physikalischen Sinn, und nur auf diese Initialkapazität lässt sich die Theorie der Doppelschichten anwenden.

Der Ref. möchte bei dieser Gelegenheit auf die erhebliche Aufklärung hinweisen, welche auch über diese Frage durch die neuere Elektrochemie gewonnen werden kann. Da der Potentialunterschied zwischen einer metallischen Elektrode und der berührenden Lösung bei gegebener Temperatur nur von der Konzentration des Kations des Elektrodenmetalls in der Lösung, und zwar nach einer logarithmischen Beziehung abhängt, so wird jeder Änderung dieses Unterschiedes eine Änderung der Konzentration der Kationen entsprechen müssen. Ist diese sehr gross, so kann eine sehr bedeutende Elektrizitätsmenge durchgehen, bis eine gegebene kleine Änderung des Potentials erreicht ist; in einem solchen Falle nennt man die Elektrode unpolarisierbar. Ist umgekehrt die Konzentration des Kations sehr klein, so genügt eine geringe Elektrizitätsmenge, welcher nach dem Faradayschen Gesetz die Änderung der Konzentration proportional sein muss, um eine bedeutende relative Konzentrationsänderung und somit eine entsprechende Potentialänderung herbeizuführen, und man nennt die Elektrode polarisierbar. Es sind dies sonach die beiden Grenzfälle einer stetigen Reihe von Möglichkeiten. Der Zusammenhang zwischen Elektrizitätsmenge und zugehöriger Potentialänderung ist aus der beifolgenden Figur ersichtlich, welche aus des Ref. Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, 979 entnommen ist.

Über diese Grunderscheinung lagert sich nun eine Reihe anderer Vorgänge, wie Diffusion u. dgl., welche den nicht umkehrbaren Teil der Polarisation bedingen. Ferner muss bemerkt werden, dass es Fälle giebt, in denen trotz geringer Konzentration des Kations doch die Elektrode praktisch unpolarisierbar ist, wie z. B. Silber in Kaliumsilbercyanid. In solchen Fällen wird aber durch die Ausscheidung des Metalls die Konzentration der Silberionen nicht erheblich geändert, weil sich auf Kosten des komplexen Salzes beständig neue bilden können. Entsprechendes gilt für die umgekehrte Elektrizitätsbewegung. Es kommt eben nur darauf an, um wieviel durch den Strom die Kationenkonzentration thatsächlich geändert wird.

Eine eingehendere Auseinandersetzung dieser Betrachtungen wird an anderer Stelle gegeben werden. *W. O.*

41. Bemerkung über den Einfluss gewisser Metalle auf die Beständigkeit des Ammoniumamalgams von G. Michaud (Amer. Chem. Journ. **16**, 488 bis 490. 1894). In der Hoffnung, die Beständigkeit des Ammoniumamalgams möglicherweise durch die Gegenwart anderer Metalle zu erhöhen, wurde Natriumamalgam, welches die anderen Metalle enthielt, in eine Lösung von Chlorammonium gegossen. Es ergab sich, dass keine dieser Legierungen ein beständigeres Amalgam gab, vielmehr wurde insbesondere durch die Gegenwart elektronegativer Metalle die Beständigkeit stark vermindert. Bei Gegenwart von Platin scheint überhaupt kein Ammoniumamalgam zu entstehen. Indessen entspricht die Reihe der Beständigkeit nicht ganz der elektrischen Spannungsreihe.

Aus diesen Versuchsergebnissen schliesst der Verf. insbesondere noch, dass Ammoniumamalgam wirklich existiert, da sonst ein Einfluss des zugesetzten Metalls auf die Erscheinungen nicht verständlich wäre. *W. O.*

---

42. Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen gegenüber den Herren Kahlbaum und v. Wirkner von U. Dühring (Ber. 1894, 3028—3035). Es wird darauf hingewiesen, dass die von den Genannten berechneten (**15**, 519) Abweichungen der spezifischen Faktoren zum grossen Teile daher rühren, dass zu kleine Intervalle benutzt worden sind, und daher die Versuchsfehler einen übermässig grossen Einfluss gehabt haben. Da der Verf. andererseits zugiebt, dass der Faktor in der That nicht völlig konstant ist, sondern je nach den Stoffen einen ab- oder ansteigenden Gang hat, so bleibt nur die Frage nach dem Betrage dieses Ganges zu beantworten. Hier wird darauf hingewiesen, dass die von Kahlbaum angegebenen Abweichungen früher viel grösser waren, als die seinen jetzigen Zahlen entsprechenden.

Um der Veränderlichkeit des spezifischen Faktors Rechnung zu tragen, bedient sich der Verf. der Formel $t' = s' + [q + k(t' - s')](t - s)$, welche die Veränderlichkeit des Faktors dem Temperaturunterschiede proportional setzt.

Die vom Verf. über das Verhältnis der statischen und der dynamischen Methode der Dampfdruckbestimmungen gemachten Bemerkungen können auf sich beruhen bleiben, da ihnen keine eigenen Erfahrungen zu Grunde liegen.

W. O.

---

43. Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze von V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb (Ber. 1894, 3129—3143). Die nach der früher beschriebenen (**13**, 381) Methode bestimmten Schmelzpunkte sollten mittels eines grösseren Luftthermometers kontrolliert werden, wobei sich ziemlich beträchtliche Abweichungen ergaben, welche die Verf. auf Temperaturunregelmässigkeiten innerhalb der schmelzenden Salzmasse infolge von deren Zähigkeit zurückführen. Es wurde deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, indem neben dem Gefäss des Luftthermometers ein kleiner Cylinder mit der Salzmasse befestigt wurde, in welcher ein Platindraht eingeschmolzen war, welcher ein Gewicht neben einer Glocke festhielt. Wenn das Salz ins Schmelzen gerät, lässt der Platindraht los, und die Glocke ertönt.

Das Thermometer war mit Luft gefüllt; die Verdrängung geschah durch Kohlendioxyd.

Die erhaltenen Ergebnisse sind (nach Weglassung der bedeutungslosen Dezimale)

Chlornatrium	815°
Bromnatrium	758°
Jodnatrium	661°
Chlorkalium	800°
Bromkalium	722°
Jodkalium	685°
Natriumkarbonat	849°
Kaliumkarbonat	879°
Natriumsulfat	863°
Kaliumsulfat	1078°
Jodrubidium	642°
Jodcäsium	621°
Chlorcalcium	806°
Chlorstrontium	832°
Chlorbaryum	922°

Von den Angaben Le Chateliers (Bull. Soc. Chim. 1887, 300) zeigen sich ziemlich bedeutende Abweichungen. *W. O.*

---

44. Der Molekularzustand des Kalomeldampfes von V. Meyer (Ber. 1894, 3143—3145). Mit Bezug auf die Erinnerung von Fileti an seine frühere Arbeit (S. 169) bedauert der Verf. diese übersehen zu haben, da sie im Jahresberichte an unfindbarer Stelle angeführt sei; in der Sache hält er den Versuch mit der vergoldeten Kupferröhre nicht für beweisend, da sich das abgeschiedene Quecksilber mit dem gleichfalls abgeschiedenen Sublimat alsbald zu Kalomel umsetzen müsse. Um dies zu erhärten, liess er ein Gemenge von 0·06 g Sublimat und 0·02 g Quecksilber verdampfen, und erhielt in der That an seiner Röhre nur Kalomel. Ein Gemenge von Salmiak und Quecksilber gab dagegen Amalgamation.

Dem Ref. sei gestattet, die Beweiskraft dieses Versuches in Zweifel zu ziehen. Denn wenn Kalomeldampf, wie Fileti behauptet, bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat bestehen kann, so ist bei dem Versuche von Meyer nicht ein Gemenge von Quecksilberdampf und Sublimat, sondern eines von Kalomel und Sublimat vorhanden gewesen, indem sich das freie Quecksilber alsbald mit dem Sublimat zu Kalomel umgesetzt haben muss.

Als ein möglicher Weg, die Frage zu entscheiden, bietet sich die allerdings technisch nicht leicht auszuführende Untersuchung der Brechungsverhältnisse der Dämpfe dar. Für gemengte Dämpfe gilt nämlich die Mischungsformel, während für chemisch verbundene, insbesondere bei einfachen Verbindungen, mehr oder weniger bedeutende konstitutive Einflüsse vorhanden zu sein pflegen. Wenn also das Brechungsvermögen des mit Sublimat gemischten Kalomeldampfes verschieden ist von dem unter der Voraussetzung berechneten, dass ein Gemenge von Sublimat- und Quecksilberdampf vorliegt, so darf daraus der Schluss gezogen werden, dass Kalomel in Dampfgestalt besteht; ist dagegen kein solcher Unterschied vorhanden,

so wäre der entgegengesetzte Schluss nicht bindend, da es nicht unmöglich, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dass die Refraktion von Kalomel gleich der von Quecksilber plus Sublimat ist. *W. O.*

---

45. Die elektromotorische Reihe der photographischen Entwickelungsstoffe von G. Bredig (Maandbl. voor Natuurwet. 1894, No. 4. 4 S.). Der Verf. weist darauf hin, dass, wie aus den Arbeiten von Bancroft (**10**, 387) und Neumann (**14**, 226) hervorgeht, jedem Oxydations- und Reduktionsmittel eine bestimmte Stelle in der Spannungsreihe zukommt, und dass man cet. par. die Intensität einer Reduktion aus dem elektrometrisch gemessenen Unterschiede der Potentiale der betreffenden Stoffkomplexe ermitteln kann. Auf Grund der für diese Verhältnisse erkannten Gesetzmässigkeiten bezüglich der Massenwirkung und des Einflusses der sauren oder basischen Reaktion erklärt er eine Anzahl der dem Photographen wohlbekannten Erscheinungen bei der Entwickelung der Bromsilbergelatineplatten. *W. O.*

---

46. Über freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsaure Alkalien und verwandte Erscheinungen, besonders des Protoplasmas von G. Quincke (Wied. Ann. **53**, 593—692. 1894). Der Verf. fasst die Ergebnisse seiner ausgedehnten Untersuchungen in einem wenig von Physikern bebauten Gebiete in folgender Weise zusammen:

1. Ölsäure mit viel Alkali und wenig Wasser bildet eine schleimige Masse von Seife: Krystalle von neutralem ölsaurem Kali mit konzentrierter wässeriger Lösung von neutralem ölsaurem Kali und dünnen zusammenhängenden Scheidewänden von fester Seife, die aus dünnen zusammenhängenden Ölsäurelamellen (Ölsäureschaum) entstanden ist. Vielleicht enthält die schleimige Masse auch noch unmerklich dünne zusammenhängende Lamellen von flüssiger Ölsäure.

2. Ölsäure mit viel Alkali und mehr Wasser. Die Ölsäure mit viel Alkali und wenig Wasser bildet an der Berührungsstelle mit neu hinzutretendem Wasser dünne Ölsäureschichten, welche schnell die übriggebliebenen oder neu entstandenen Krystalle (neutrales oder saures ölsaures Alkali mit Krystallwasser) umhüllen und die Myelinformen bilden. Diese Myelinformen ändern sich, indem die flüssige Ölsäurehaut Wasser auflöst und an die eingeschlossenen Krystalle abgiebt. Das Volumen dieser Seifenkrystalle, die sich allmählich ändern und auflösen, wird hierdurch vermehrt. Dabei breitet sich die entstehende Seifenlösung an der Grenze von Ölsäure und wässeriger Flüssigkeit periodisch aus, erzeugt Wirbel und eigentümliche Bewegungserscheinungen. Diese Ausbreitung und die Flüssigkeitsströmung kann die hohlen, mit Seifenkrystallen gefüllten Säcke von Ölsäure zu langen, mit schleimiger Masse oder Seifenkrystallen gefüllten Ölsäurefäden ausziehen. Diese Ölsäurefäden ziehen sich wegen der Oberflächenspannung an der Grenze von Ölsäure und umgebender Flüssigkeit wieder zusammen, bilden einzelne Hohlkugeln oder Blasen. Diese hohlen, mit wässeriger Seifenlösung oder schleimiger Seifenmasse gefüllten Blasen verschieben sich durch periodische Ausbreitung der Seifenlösung an der Oberfläche der Ölhaut, sowohl in der umgebenden wässerigen Flüssigkeit, als auch längs der hohlen Ölsäurefäden, und laufen zu einer oder mehreren grösseren Hohlkugeln oder Blasen zusammen.

Ölsäure mit weniger Alkali und viel Wasser, oder Ölsäure, welche saures

ölsaures Alkali gelöst enthält, mit viel Wasser bildet im Inneren der seifenhaltigen Ölsäure, indem die Seife das durch die flüssige Ölsäure diffundierende Wasser anzieht, kugelförmige Hohlräume, hohle Blasen und Schaum mit Wänden aus flüssiger Ölsäure. Die Hohlräume der Blasen und des Schaumes sind gefüllt mit wässeriger Seifenlösung.

Bei Zutritt von mehr Wasser überziehen sich die Wände von flüssiger seifehaltiger Ölsäure mit einer festen Haut von saurem ölsaurem Alkali, die bei weiterer Einwirkung des Wassers an einer Oberfläche oder an beiden Oberflächen wieder zum Teil oder ganz flüssig werden kann, indem sie in flüssige Ölsäure und wässerige Seifenlösung zerfällt. Die periodische Ausbreitung der Seifenlösung an der Grenzfläche von flüssiger Ölsäure und Wasser ruft Wirbelbewegungen in der Ölsäurehaut, dem Inhalt und der Umgebung der Blasen und Schaummassen hervor, durch welche die in dieser Flüssigkeit schwebenden Stoffe in besonderer Weise angehäuft und angeordnet werden. Weiter bilden sich neue hohle, mit mehr oder weniger wässeriger Seifenlösung gefüllte Ölsäureblasen und Kugeln, die auf den flüssigen kugelförmigen Scheidewänden der grösseren Blasen und des Schaumes in bestimmter Weise durch Kapillarkraft angeordnet werden, indem sie sich an den Schaumkanten ansammeln, und in geraden Linien, Ellipsen und Kreisen angeordnet erscheinen.

Diese festen Lamellen von saurem ölsaurem Alkali an der Grenzfläche der Hohlräume oder Säcke von flüssiger Ölsäure mit sehr verdünnter wässeriger Seifenlösung können regelmässig angeordnete Falten bilden (Formen, wie die Steine eines Brettspiels).

Die hohlen dünnen, mit Seifenlösung gefüllten Ölsäurefäden können in diesen festen Lamellen von saurem ölsaurem Alkali eingelagert sein, und bei der chemischen Zersetzung oder dem Flüssigwerden dieser Lamellen in Perlenschnüre von kleinen hohlen oder massiven Ölsäurekugeln zerfallen.

Fette Öle, in denen freie Ölsäure aufgelöst ist, verhalten sich ähnlich, wie freie Ölsäure, wenn sie mit alkalihaltigem Wasser in Berührung gebracht werden. Eiweiss wirkt ähnlich, wie Alkali.

Die an den sogenannten fliessenden Krystallen von Lehmann beobachteten Erscheinungen sind analog den bei Myelinformen und Ölschäumen auftretenden Erscheinungen, und erklären sich durch geringe Mengen ölartiger Flüssigkeit, die sich in der erkaltenden Masse abscheidet.

Eine grosse Menge zusammenhängender Blasen oder Schaum, bestehend aus wässeriger Flüssigkeit und zusammenhängenden Scheidewänden von flüssiger Ölsäure oder festen Seifenlamellen verhält sich wie eine schleimige oder gallertartige Masse.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine gewöhnliche Gallerte, wie wir sie in halbfestem Leim, Weingelee, Hausenblase, Agar-Agar, gallertartiger Kieselsäure, geronnenem Eiweiss etc. kennen, wie die oben beschriebene Seifengallerte aus wässeriger Flüssigkeit mit vielen zusammenhängenden unmerklich dünnen Scheidewänden aus fester oder flüssiger Masse besteht. Dabei können auch die dünnen festen oder flüssigen Scheidewände wieder mit unmerklich dünnen Schichten anderer Flüssigkeiten überzogen sein.

9. Bei messenden Versuchen mit Seifenwasserlamellen wirkt die wechselnde Dicke der dünnen Ölsäurehaut störend, welche sich allmählich an der Oberfläche der Lamellen ausscheidet.

Die Sterne des Fixsternhimmels und der Milchstrasse zeigen sich ähnlich in Kreisen, geraden Linien und Ellipsen angeordnet, wie die Öllinsen eines Ölschaumes, der sich durch die Einwirkung von Wasser auf ölsaure Alkalien gebildet hat.

11. Das Protoplasma der organischen Natur zeigt eine Struktur und Bewegungserscheinungen, wie die Ölschäume mit flüssigen oder festen Scheidewänden.

W. O.

---

47. Messungen des Koëffizienten der Zähigkeit des Chlormethyls in absolutem Masse zwischen dem Siedepunkte und dem kritischen Punkte von M. de Haas. — **Der Koëffizient der Zähigkeit für Flüssigkeiten in korrespondierenden Zuständen** von H. Kamerlingh Onnes (Communic. of the Lab. of Physics, Leiden, Nr. 12. 1894). In einem Apparat, welcher wesentlich aus zwei parallelen, miteinander verbundenen Röhren besteht, welche zum Teil kapillar sind, und in denen neben der zu untersuchenden Flüssigkeit Quecksilber zum Zwecke der Hervorbringung des Druckes enthalten ist, hat der Verf. den fraglichen Koëffizienten zwischen 10° und 137° bestimmt. Die Werte gehen von 2023 bis 574×10^6. An diesem Material hat der zweite eine von ihm aufgestellte Beziehung geprüft, welche die Gestalt hat:

$$\mu_1 : \mu_2 = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt[3]{m_1^2}} \sqrt{T_{k_1}} : \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt[3]{m_2^2}} \sqrt{T_{k_2}},$$

wo M das Molekulargewicht, m das Volum der Molekeln und T_k die kritische Temperatur ist; μ ist die Zähigkeit und die Indices beziehen sich auf zwei verschiedene Stoffe in übereinstimmenden Zuständen. Es ergab sich, dass in der Nähe der kritischen Temperatur die Übereinstimmung dieser Messungen mit den an Kohlendioxyd genügend ist, und die Abweichungen nicht mehr betragen, als in anderen Fällen der Vergleichung zwischen übereinstimmenden Zuständen.

Ferner ist für eine Anzahl von Stoffen für die reduzierte Temperatur 0·58 die Zähigkeit nach vorhandenen Beobachtungen berechnet und mit der obigen Formel verglichen worden; die Übereinstimmung lässt zu wünschen übrig, und ist besonders bedeutend bei den Alkoholen und Fettsäuren. Wasser weicht übrigens im entgegengesetzten Sinne ab, wie diese. *W. O.*

---

48. Über die Geschwindigkeit der Ionen und die relative Ionisierungsfähigkeit der Lösungsmittel von W. C. Dampier Whetham (Phil. Mag. **38**, 392—396. 1894). Nach der früher (**11,** 220) beschriebenen Methode hat der Verf. die Geschwindigkeit der Acetionen zu bestimmen versucht, und ist dabei folgendermassen verfahren. Von einer verdünnten Lösung von Natriumacetat in Agargallerte (deren Unschädlichkeit vorher nachgewiesen worden war) wurde ein Teil schwach alkalisch, der andere schwach sauer gemacht, worauf beide in der Versuchsröhre so übereinander angebracht wurden, dass die Grenzfläche zwischen beiden, die durch Zusatz von Phenolphtalein sichtbar gemacht worden war, an einer Skala abgelesen werden konnte. Eine Anzahl von Versuchen ergab für die Wanderungsgeschwindigkeit für das Gefälle von einem Volt pro Centimeter 0·000065, während Kohlrausch die 46 mal grössere Zahl 0·0030 giebt. „Das Verhältnis

der Leitfähigkeit einer Lösung von Essigsäure von der oben benutzten Stärke zu der einer zehntelnormalen Lösung von Salzsäure ist 1 : 59."

Aus diesem nicht wohl verständlichen Verhältnis schliesst der Verf., dass die Ionengeschwindigkeit in nahezu demselben Verhältnis verkleinert wird, wie die Leitfähigkeit; darauf, dass die Leitfähigkeit der Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat sehr viel kleiner ist, als im freien Zustande, ist keine Rücksicht genommen worden.

Ferner spricht der Verf. die Vermutung aus, dass die ionisierende Kraft der verschiedenen Lösungsmittel deren Dielektrizitätskonstante proportional sei. Der gleiche Gedanke ist viel früher schon von Nernst ausgesprochen und begründet worden. Auch glaubt er aus einigen noch nicht vollendeten Messungen von Fitzpatrick schliessen zu können, dass die Ionengeschwindigkeiten bei maximaler Verdünnung im Verhältnis dieser Konstanten stehen mögen. Dasselbe ist für Äthylalkohol und Wasser 1 : 4; nach den Messungen von Völlmer ist das Verhältnis der Endwerte der elektrischen Leitfähigkeit 1 : 3; die Abweichung dürfte wohl zu gross erscheinen.

Im ganzen Verlaufe seiner Arbeit vermeidet der Verf. sorgfältig, sich der Vorstellungen der Dissociationstheorie zu bedienen. Ob zum Vorteil der Arbeit, mag dahingestellt bleiben. *W. O.*

---

49. Über die blaue Jodstärke und die molekulare Struktur der „gelösten“ Stärke von F. W. Küster (Lieb. Ann. der Chem. **283**, 360—379). Die Jodstärke ist schon sehr häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und doch war noch nicht einmal der sichere Entscheid gebracht worden, ob die fragliche Substanz den chemischen Verbindungen oder aber den mechanischen Gemengen beizuzählen sei. Wenn sich auch in den letzten Jahren die grosse Mehrzahl der Forscher für die erstere Auffassung entschieden hat, so gab doch jeder neue Bearbeiter — und beinahe jedes Jahr brachte deren einen — für die Verbindung auf Grund seiner Analysen eine neue Zusammensetzung an. Der Verfasser stellte nun sowohl aus intakten Sphärokrystallen von Stärke, wie auch aus durch Kochen mit Wasser „gelöster“ und filtrierter Stärke durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung die blaue Substanz her, und zwar wurden die Mengenverhältnisse der Komponenten so gewählt, dass die schliesslich über der abgesetzten Jodstärke stehende, wässerige Flüssigkeit in Bezug auf Jodjodkalium langsam fortschreitend konzentrierter wurde. Als bei 32 Einzelversuchen der schliessliche Gehalt der wässerigen Lösung an titrierbarem Jod von 0·04748 g auf 62·33 g in 1000 ccm gestiegen war, hatte je 1 g Stärke von 0·1309 bis 0·3607 g titrierbaren Jodes aufgenommen, und zwar änderte sich diese Menge ganz kontinuierlich und regelmässig, so dass auch nicht zwei Jodstärkepräparate denselben Jodgehalt aufwiesen.

Die Verteilung des Jodes zwischen der wässerigen Flüssigkeit und der Stärke findet aber nicht nach einem konstant bleibenden Verhältnis statt; die Konzentration des Jodes im Wasser (K_w) schreitet vielmehr so viel rascher vor, als die Konzentration des Jods in der Stärke (K_{St}), dass der Ausdruck $\sqrt[10]{K_w} : K_{St}$ konstant bleibt, während der Wert K_w selbst auf seinen 150-fachen Betrag anwächst.[1])

---

[1]) Die graphische Darstellung dieses Verhältnisses siehe in des Verfassers Aufsatz „Über die blaue Jodcholalsäure“, diese Zeitschrift **16**, 156.

Die Resultate anderer Bearbeiter der Jodstärke, namentlich Rouviers und Seyferts, findet der Verfasser, soweit die veröffentlichten Daten zur Berechnung genügen, mit den seinen in voller Übereinstimmung.

Die Jodstärke stellt sich nach allem nicht als chemische Verbindung, sondern als Lösung von Jod (resp. Jodjodkalium) in Stärke dar, worauf ja auch schon die blaue Farbe der Substanz hindeutet, die für ein Jod-Additions- oder Substitutionsprodukt einzig dastehen würde. Die Thatsache, dass auch schon klar „gelöste" Stärke mit Jodjodkalium ohne die geringste Trübung Jodstärke giebt, hält der Verfasser für unvereinbar mit der Annahme, dass die Jodstärke ihrerseits eine Lösung sei; er kommt deshalb zu dem durch einige weitere Beobachtungen gestützten Schlusse, dass durch Kochen mit Wasser entstandene Stärkelösungen keine wirklichen Lösungen seien, sondern Emulsionen von durch Wasseraufnahme verflüssigten Stärkekörnchen in überschüssigem Wasser, das seinerseits sicher auch etwas Stärke gelöst halten wird, jedoch so wenig, dass weder sein Siedepunkt noch sein Gefrierpunkt nachweisbar von denen des reinen Wassers abweichen. Mit dieser Auffassung steht weiter auch die Erscheinung in Übereinstimmung, dass man aus einer und derselben „Stärkelösung" verschiedene Filtrate erhält, die um so verdünnter ausfallen, je wirkungsvoller das verwendete Filtrierpapier ist; ja die bekannten „Infusorienfilter" ermöglichen es, aus jeder Stärkelösung Wasser auszuziehen, das so frei von Stärke ist, dass es mit Jodjodkalium keine Blaufärbung mehr giebt.

Bücherschau.

Alembic Club Reprints Nr. 6 bis 9. Edinburgh, W. Clay. 1894.

Die vier Bändchen der englischen Klassiker-Ausgabe (**13**, 576) enthalten folgende wichtigen Arbeiten:

Nr. 6. Die Zerlegung der festen Alkalien und der alkalischen Erden von Humphry Davy; Nr. 7. Die Entdeckung des Sauerstoffs, Teil I, von J. Priestley; Nr. 8. Die Entdeckung des Sauerstoffs, Teil II, von Carl Wilhelm Scheele; Nr. 9. Die elementare Natur des Chlors von Humphry Davy.

Von diesen Arbeiten sind mehrere auch in der von Ref. begründeten Klassikersammlung in deutscher Sprache herausgegeben worden; die in Nr. 9 enthaltenen Arbeiten haben die Bedeutung, dass in ihnen Davy seine Überzeugung von der elementaren Natur des Chlors wirksam gegen die gegenteiligen Meinungen der namhaftesten französischen Chemiker und die von Berzelius verfochten hat. Er legte auf diese Weise den Grundstein zu unserer gegenwärtigen Ansicht von der Natur der Säuren als Wasserstoffverbindungen, wenn er sie auch zu seiner Zeit noch nicht durchsetzte.

Nr. 7 und 8 sind von Interesse, da sie die Dokumente für die früher viel umstrittene Frage nach der Priorität in der Entdeckung des Sauerstoffs darbieten. In der Vorrede zu Nr. 8 betont der Herausgeber mit wohlthuender Objektivität, dass diese unzweifelhaft Scheele gebühre, wie aus den von Nordenskiöld herausgegebenen Aufzeichnungen Scheeles mit Sicherheit hervorgeht. *W. O.*

Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität. Nebst einem einleitenden Abschnitte über das Rechnen mit Vektorgrössen in der Physik von A. Föppl, XVI und 413 S. Leipzig, B. G. Teubner, 1894. Preis M. 10.—.

Bei den grossen Erfolgen, welche die von Maxwell begründete Auffassungs- und Darstellungsweise der elektrischen Erscheinungen namentlich auch in Bezug auf die Anwendungen in der Technik gehabt hat, ist eine Einführung des Studierenden in die vielfach ungewohnte Begriffs- und Formelsprache dieser Theorie unter allen Umständen ein dankenswertes Unternehmen. Der Verf. hat diesen didaktischen Zweck in erster Linie im Auge gehabt und sich in seiner Darstellung wesentlich an Heaviside angeschlossen, welchen er für den eigentlichen Nachfolger Maxwells erklärt. Ob er dadurch, dass er die Benutzung des Energiegesetzes erst später eingeführt hat, einen didaktischen Vorteil erreicht hat, wie er beabsichtigte, möchte der Ref. allerdings bezweifeln.

Sehr dankenswert ist die Einleitung über das Rechnen mit Vektorgrössen. Die Kenntnis dieses wichtigen Verfahrens ist ja nicht nur für die Elektrik von Bedeutung, sondern für die Behandlung jeder räumlich orientierten Erscheinung, und es ist nicht zu zweifeln, dass die Darstellung des Verf. dazu beitragen wird, die Handhabung dieses Hilfsmittels auszubreiten.

Wenn auch zur Zeit für die hier behandelte Seite der Elektrik in der physikalischen Chemie noch kein Raum gefunden worden ist, so erscheint es doch nicht unwahrscheinlich, dass über kurz oder lang die elektrodynamischen und elektromagnetischen Vorgänge uns ebenso beschäftigen werden, wie zur Zei die einfacheren Erscheinungen der elektrischen Leitung und Potentialbildung; in dieser Beziehung sind dem Ref. von einem hervorragenden Forscher sehr bestimmte Hoffnungen ausgesprochen worden. Denen, die nach dieser Richtung vordringen wollen, wird das vorliegende Werk ein angenehmer und tüchtiger Führer sein.

W. O.

Die Resultate der Ätzmethode in der krystallographischen Forschung an einer Reihe von krystallisierten Körpern dargestellt von H. Baumhauer. VI und 131 S. Mit 21 Textfig. und einer Mappe mit 48 Mikrogrammen auf 12 Tafeln in Lichtdruck. Leipzig, W. Engelmann, 1894. Preis M. 16.

Die Bedeutung der Ätzmethode ist lange Zeit übersehen worden. Dass man durch sie Aufschlüsse über die krystallographische Beschaffenheit der untersuchten Körper erhalten konnte, war unzweifelhaft; der Betrag an Aufschlüssen aber, die gewonnen wurden, war lange Zeit zu gross, als dass man sich an ihre Verwertung hätte wagen wollen. Diese auffallende Thatsache ist darin begründet, dass man in den alten krystallographischen Systemen die beobachteten Verschiedenheiten nicht recht unterzubringen wusste. Erst mit der Einführung der gegenwärtigen, allein auf dem Symmetriebegriff aufgebauten Krystallographie konnte die Ätzmethode ihre ganze Bedeutung entfalten, und in der That erweist sie sich als eines der ausgiebigsten Hilfsmittel zur Bestimmung des Krystallgeschlechtes, dem ein gegebener Körper angehört, da die Ätzfiguren stets das geringste Mass von Symmetrie aufzuweisen pflegen, welches das vorhandene Krystallgeschlecht gestattet.

Der Verf. hat sich seit langer Zeit mit diesen Erscheinungen beschäftigt und ist daher besonders gut in der Lage, die Einführung in dieses Gebiet zu übernehmen. Die beigegebenen Tafeln sind von ganz vorzüglicher Schönheit und

werden nicht verfehlen, bei jedem an der Sache Beteiligten den lebhaften Wunsch zu erwecken, diese schönen Erscheinungen selbst hervorzurufen, und so das viel zu wenig bearbeitete Gebiet thätig zu fördern. *W. O.*

Grundzüge der mathematischen Chemie. Energetik der chemischen Erscheinungen von G. Helm. VI und 138 S. Leipzig, W. Engelmann, 1894. Preis M. 3.

Das Erscheinen des vorliegenden Werkes wird von allen denen, die der Entwickelung der allgemeinen Ideen in der Wissenschaft folgen, auf das wärmste begrüsst werden, denn es stellt den ersten Versuch dar, ein bestimmtes Gebiet der messenden Wissenschaften unter vollständigem Verzicht auf Hypothesen irgend welcher Art rein energetisch zu behandeln. Dass gerade der Verfasser, welcher durch seine Betonung der allgemeinen Eigenschaften der Energiefaktoren selbst einer der wirksamsten Faktoren in der Entwickelung der neueren wissenschaftlichen Ansichten geworden ist, sich zum Gegenstande seiner Darstellung gerade die allgemeine Chemie gewählt hat, wiewohl ihm Mechanik oder Physik näher zu liegen scheinen, ist keineswegs ein Zufall. Denn gerade am Problem der chemischen Verwandtschaft haben sich die alten, auf mechanistischem Boden arbeitenden Versuche, die Mannigfaltigkeit der natürlichen Erscheinungen zusammenzufassen, am deutlichsten in ihrer ganzen Hilflosigkeit und Unfruchtbarkeit gezeigt. Und im Gegensatz dazu hat nirgends das unter allem Verzicht auf die Vorstellungen über den „inneren" Vorgang nur mit messbaren Grössen arbeitende energetische Verfahren so glänzend bewährt als ein Mittel, „was in schwankender Erscheinung schwebt, mit dauernden Gedanken zu befestigen", wie in der allgemeinen Chemie. Somit kann man mit dem Verf. nur einverstanden sein, wenn er für dies Gebiet die gleiche Stellung in Anspruch nimmt, welche den alteingesessenen Kapiteln der mathematischen Physik eingeräumt wird, und es zudem für eine der klarsten und abgerundetsten Bestätigungen des Energieprinzipes erklärt.

Was den Inhalt des Werkes anlangt, so behandelt es in vier Teilen die Energie, die Entropie, die chemische Intensität und die Stufe der Mannigfaltigkeit oder Freiheit der chemischen Erscheinungen (die Phasenregel und die Gleichgewichte der Phasen).

Die Behandlung des Gegenstandes ist eine deduktive unter mässiger Benutzung der höheren Analysis; auf klare Bestimmung der Begriffe und methodische Reinheit ist überall ein grosses Gewicht gelegt worden. Über Einzelheiten zu berichten, erscheint überflüssig, da das vorliegende Buch zu denen gehört, welche kein Jünger oder Lehrer unserer Wissenschaft wird missen dürfen. *W. O.*

Lehrbuch der Experimentalphysik von E. v. Lommel. Zweite Auflage. XI und 550 S. Leipzig, J. A. Barth. 1895. Preis M. 6.40.

Mit erfreulicher Schnelle ist der früher (**11,** 720) angezeigten ersten Auflage des brauchbaren und klaren Werkes eine zweite gefolgt. Da, wie der Verf. in seiner Vorrede angiebt, sein Buch nur geringe Veränderung erfahren hat, so kann hier auf jene Anzeige verwiesen werden. An der gleichen Stelle nimmt der Verf. in dankenswerter Weise auf einige dort vom Ref. gemachte Bemerkungen Bezug; doch muss der letztere gestehen, dass er dadurch diese nicht als erledigt ansehen kann. *W. O.*

Encyclopédie des Aide-Mémoire par Léauté. Paris, Gauthier-Villars & Masson. 1894.

Von der mehrfach erwähnten, mit erstaunlichem Eifer fortgesetzten Sammlung sind wieder folgende Bände erschienen: E de Billy, Fabrication de la fonte; E. Caspari, Chronomètres de marine; P. Minel, Régularisation des moteurs des machines électriques; Hennebert, Fortification; Hennebert, Torpilles sèches.

W. O.

Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker. Bd. 4: **Sammlung der wichtigsten Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel** von J. Ephraim. VIII und 322 S. Leipzig, J. A. Barth, 1895. Preis M. 6.—.

Als vierter Band der bereits (**15,** 144 und 528) genannten Sammlung ist eine Zusammenstellung von 13 verschiedenen Abhandlungen erschienen, welche grundlegend in den einzelnen Gebieten dieser Kunst gewesen sind. Die Zusammenstellung umfasst Stickstoffbestimmung, Analyse der Fette, insbesondere der Butter, sowie Gehaltsbestimmungen in Wein und Bier. Die Herausgabe einer solchen Zusammenstellung entspricht in so hohem Masse den vom Ref. seit einer Reihe von Jahren verfolgten Bestrebungen um die Belebung des Studiums von Originalarbeiten, dass er sie nur unbedingt willkommen heissen kann. *W. O.*

Über die Methoden der kleinsten Quadrate von R. Henke. Zweite unveränderte Auflage, nebst Zusätzen. IV und 77 S. Leipzig, Teubner, 1894. Preis M. 2.—.

Über den Sinn, in welchem die vorliegende kleine Schrift eine allgemeinere, über die unmittelbare Aufgabe hinausreichende Bedeutung hat, giebt der Verf. in seiner Vorrede folgende Auskunft: Für manche mag es nicht unwillkommen gewesen sein, dass die kleine Schrift eine historisch-kritische Darstellung der hauptsächlichsten Begründungsweisen der für die Praxis so wichtig gewordenen Methode enthält. Ferner hat einen gewissen Anklang gefunden der Versuch, diese Methode mit Verzicht auf alle Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen als ein allgemeines Prinzip zu begründen, das zur Lösung aller Aufgaben des „möglichst nahe Liegens" dienen kann. Und endlich ist sogar die schüchtern ausgesprochene Meinung von der Möglichkeit, dass diese Probleme eine ganz allgemeine Bedeutung für die Auffassung der Naturvorgänge haben könnten, nicht unbeachtet geblieben.

Der Ref. möchte seinerseits auch nicht versäumen, auf die allgemeine Bedeutung des in Frage stehenden Prinzips, welches inzwischen schon mehrfach als das Prinzip des ausgezeichneten Falles erörtert worden ist, noch besonders hinzuweisen. Je mehr die grosse Bedeutung der Energetik für die Darstellung der natürlichen Erscheinungen zu Tage tritt, und je unzweideutiger sich die Umgestaltung unseres ganzen wissenschaftlichen Denkens auf Grundlage der energetischen Prinzipien vollzieht, um so wichtiger wird es, rechtzeitig darauf hinzuweisen, dass diese Prinzipien für die Herstellung eines vollständigen Weltbildes zwar notwendig, aber nicht zureichend sind. Es giebt unzweifelhaft noch ausserhalb der Energetik Naturgesetze von allgemeinster Bedeutung, und bei der Gefahr, die bei jedem grossen Umschwunge der Anschauungen immer wieder eintritt, dass nämlich die Bedeutung der neugewonnenen Gesichtspunkte überschätzt, und daher ihre Anwendung übertrieben wird, kann nicht früh genug nicht nur auf die Energetik hin, sondern auch über sie hinaus gewiesen werden. *W. O.*

Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse von C. Friedheim. Achte gänzlich umgearbeitete Auflage von G. F. Rammelsbergs Leitfaden. XIX und 347 S. 1894. Berlin, C. Habel. Preis M. 7.40.

Wenn man sich aus der Vorrede des vorliegenden Werkes darüber Auskunft holen will, aus welchem Grunde die wahrlich nicht kleine Zahl der Anleitungen zur qualitativen Analyse wieder um eine neue vermehrt worden ist, so ersieht man, dass dem Verf. daran liegt, mit Hilfe der analytischen Chemie anorganische Chemie zu lehren, und er versichert, dass es kein besseres Mittel zu diesem Zwecke gebe. Hiergegen muss alsbald Widerspruch erhoben werden; dem Analytiker kommt eine grosse Zahl überaus wichtiger anorganischer Verbindungen überhaupt nicht zu Gesicht; Verbindungen, wie die Chloride des Phosphors, Schwefels, Siliciums etc., ja überhaupt der grösste Teil der Verbindungen der Nichtmetalle untereinander erscheinen selten oder nie an seinem Horizonte, und die gesamte anorganische Chemie wird ihm im eigentlichen Wortsinne verwässert.

Aber selbst wenn dies nicht der Fall wäre, so müsste der ausgesprochene Zweck in dem Werke mehr im Vordergrunde der Darstellung stehen, als es der Fall ist. Denn mit diesem Zwecke erscheint es dem Ref. wenig verträglich, dass der Verf. seine Nichtberücksichtigung der neueren Ergebnisse der Wissenschaft damit zu rechtfertigen sucht, dass die alten falschen Formeln dem Anfänger gewisse Umsetzungen „besser im Zusammenhange“ darstellen lassen, d. h. bequemer sind. Von allen Lehrprinzipien dürfte das, dem Anfänger aus solchem Grunde mit Bewusstsein Falsches zu lehren, eines der bedenklichsten sein.

Auch im einzelnen sind mancherlei Ausstellungen zu machen. So ist S. 117 das gänzlich verschiedene Verhalten der Halogen- und der Sauerstoffsalze des zweiwertigen Quecksilbers nicht berücksichtigt, wodurch der zweite Absatz auf S. 118 in seiner Allgemeinheit falsch geworden ist. S. 234 ist die Behauptung, dass sämtliche Metallcyanide mit den löslichen Cyaniden „ausgezeichnet krystallisierbare“ Doppelverbindungen geben, wohl auch nicht so allgemein aufrecht zu erhalten. Auf S. 114 und 134 sind sinnstörende Druckfehler stehen geblieben.

Durch das ganze Buch zieht sich eine ausgeprägte Neigung, alte und längst von der Wissenschaft verlassene Auffassungs- und Darstellungsweisen zu bevorzugen; wem wird es heute noch einfallen, chemische Reaktionen in wässeriger Lösung mit dem „hypothetischen Anhydrid der Thioschwefelsäure“ zu formulieren, wie das S. 241, unten, geschieht? Ähnliches findet sich an vielen anderen Stellen; der beginnende Chemiker wird dadurch künstlich auf einen Standpunkt zurückgeschraubt, welchen er unter grossen Mühen wieder verlernen muss, sowie er aus dem analytischen Kurs in die höheren Gebiete der Chemie gelangt. Ob das ein Überrest der Vorlage dieses Werkes, des alten Rammelsbergschen Leitfadens, ist, oder dem eigenen Standpunkte des Verf. entspricht, kann der Ref. nicht versuchen zu entscheiden.

Nach allem kann der Ref. das Werk nicht zum Gebrauche empfehlen.

W. O.

Spektrochemie des Stickstoffs. I.

Von

J. W. Brühl.

Der Stickstoff ist das Element der Zukunft. Die Förderung, welche die Erforschung der organischen Körper durch Einführung der spektrometrischen Untersuchungsmethode erfahren hat, lässt wohl die Hoffnung nicht unbegründet erscheinen, auf diesem Wege auch zur Entwicklung der Chemie des Stickstoffs einiges nützliche beizutragen. Ich habe mir dies zur Aufgabe gemacht und beabsichtige meine bisherigen Ergebnisse in der vorliegenden und in einer Reihe folgender Abhandlungen mitzuteilen.

Was man bis jetzt über die Spektrochemie des Stickstoffs wusste, ist sehr wenig und zu irgend welcher praktischen Verwendung gänzlich unzureichend. J. H. Gladstone, der unermüdliche Pionier auf diesem Gebiete, hat zwar bereits 1868 in einer vor der Royal Institution gehaltenen Vorlesung[1]) dem Stickstoffatom ein Refraktionsäquivalent beigelegt $\left(4{\cdot}1 = (n_A - 1)\frac{P}{d}\right)$ und später mitgeteilt[2]), dass diese Zahl aus dem Cyan, den Metallcyaniden und organischen Nitrilen abgeleitet sei, während sich aus den organischen Basen und Amiden ein anderer Wert, nämlich 5·1, ergebe. Allein er hat den Gegenstand nicht weiter verfolgt und in seinen neueren Abhandlungen[3]) etwas wesentliches nicht mehr hinzugefügt. In Gemeinschaft mit W. H. Perkin[4]) wurde nur noch gezeigt, dass zwischen der elektromagnetischen Rotation und dem spektrometrischen Verhalten der Stickstoffverbindungen ein gewisser Zusammenhang bestehe, woraus man allerdings, wenn diesem weiter nachgegangen wird, noch Interessantes zu erfahren hoffen darf.

Es liegt dann eine Spezialuntersuchung über organische Nitroverbindungen, Nitrite und Nitrate von R. Löwenherz[5]) vor. Ausgehend

---

[1]) Roy. Instit. of Great Britain, weekly evening meeting. April 24, 1868.

[2]) Proceed. Roy. Soc. 1881. S. 330.

[3]) Journ. Chem. Soc. **45**, 257 (1884); **59**, 298 (1891).

[4]) Journ. Chem. Soc. **55**, 750 (1889).

[5]) Ber. **23**, 12. 2180 (1890); diese Zeitschr. **6**, 552 (1890).

von gewissen, nicht weiter begründeten Annahmen betreffs der Atomrefraktion des *Sauerstoffs* in derartigen Körpern, gelangt der Verfasser zu Ansichten über deren Konstitution, welche ich hier um so weniger zu diskutieren beabsichtige, als ich meine eigenen Anschauungen in der Folge eingehend zu erörtern haben werde.

Ferner hat Ch. Trapesonzjanz[1]) eine Reihe von Messungen an Oximen veröffentlicht, die indessen nicht weiter verwertet worden sind und deren Benutzung der genannte Beobachter, in loyaler Anerkennung meiner Priorität auf diesem Gebiete, mir überlassen hat.

Ausserdem sind noch von J. Kanonnikoff[2]), J. F. Eykman[3]) und anderen gelegentliche Bestimmungen von stickstoffhaltigen Verbindungen mitgeteilt, eine systematische Bearbeitung der Spektrochemie des Stickstoffs ist aber bisher von keiner Seite versucht worden.

Ich selbst bin zwar bereits seit Jahren mit diesem Gegenstande beschäftigt[4]), seine Schwierigkeiten erkennend, habe ich mich aber bis dahin vorzugsweise anderen Aufgaben zugewandt. Es galt zunächst die einfacheren Verhältnisse bei den nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogene enthaltenden Körpern festzustellen, zur allgemeinen Anerkennung und Anwendbarkeit zu bringen. Nachdem dies nun in der Hauptsache erreicht ist, darf man sich eher mit einiger Aussicht auf Erfolg an die so viel schwierigere Rätsel aufgebenden Stickstoffverbindungen heranwagen. Es war bald zu erkennen, dass man hier zu etwas wirklich brauchbarem nur gelangen kann auf Grund eines sehr umfassenden, planmässig ausgewählten und mit strengster Genauigkeit durchgearbeiteten Beobachtungsmaterials. Ein solches herbeizuschaffen war eine recht zeitraubende Aufgabe. Dass sie bis zu einem ziemlichen Umfange gelöst und hierdurch, wie man sehen wird, eine Fülle interessanter und zum Teil höchst überraschender Thatsachen aufgefunden werden konnte, ist in der Hauptsache das Verdienst meiner chemischen Freunde und Fachgenossen, welche mich in meinen Bestrebungen auf das wirksamste unterstützten und keine Mühe scheuten, mich mit einer Sammlung von seltenen Kostbarkeiten zu versehen, die zum Teil eigens für meine Zwecke in besonderer Reinheit dargestellt wurden. Für derartige wertvolle Hilfe bin ich zu grossem Danke verpflichtet den Herren E. Bam-

---

[1]) Ber. **26**, 1428 (1893).

[2]) loc. cit. **17**, Ref. 157 (1884).

[3]) a. a. O. **25**, 3069 (1892).

[4]) Lieb. Ann. **200**, 139 (1880) sind meine ersten diesbezüglichen Mitteilungen gemacht worden, ferner a. a. O. **235**, 1 (1886); diese Zeitschr. **7**, 1 (1891); Ber. **26**, 806 u. 2508 (1893).

berger in Zürich, A. Berg und F. Chancel in Marseille, L. Claisen in Aachen, Th. Curtius und A. Falck in Kiel, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., J. Gabriel in Berlin, L. Gattermann und P. Jacobson in Heidelberg, A. Häuptli in Zürich, O. Hinsberg in Genf, Hoogewerff und van Dorp in Delft und Amsterdam, A. Ladenburg in Breslau, A. Pinner in Berlin, R. v. Pechmann in München und C. Stöhr in Kiel. In der Folge werde ich bei jedem betreffenden Präparate den Namen des Darstellers, welchem ich es verdanke, noch besonders anführen.

Für die optischen Messungen habe ich mir ein nach eigenen Angaben bei Max Hildebrand in Freiberg in Sachsen gebautes, vorzügliches Spektrometer anfertigen lassen und ferner das Totalreflektometer von Pulfrich benutzt, welches neuerdings auf meine Veranlassung in den Werkstätten von Carl Zeiss in Jena auch für den Gebrauch von Wasserstofflicht eingerichtet worden ist. Beide Instrumente beabsichtige ich bei einer anderen Gelegenheit zu beschreiben.

Was die rechnerische Verwertung der Messungen anbetrifft, so konnte nach allen derzeitigen Erfahrungen um so weniger eine andere als die von L. Lorenz und H. A. Lorentz begründete Refraktionskonstante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ in Frage kommen, als in mehreren und fundamentalen Fällen eine Vergleichung von gasförmigen und flüssigen Körpern stattzufinden hatte und unter solchen Umständen alle übrigen Massausdrücke unbrauchbar sind. Als Dispersionsmass wurde die von mir eingeführte Konstante $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}$ benutzt.

Beobachtungsmaterial.

In der vorliegenden Abhandlung stelle ich nur das nackte Beobachtungsmaterial zusammen und zwar nur dasjenige, welches demnächst zur Diskussion kommen soll. Es sind im ganzen 132 Körper, vielfach in mehreren Exemplaren bearbeitet, und in diesem Abschnitte, wie auch in den folgenden Tafeln, in der nämlichen Reihenfolge, nach wachsender Anzahl von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen geordnet. Von diesen Substanzen sind 124 von mir untersucht, und bei 10 derselben die Resultate schon früher publiziert worden[1]). Ich habe die letzteren der Vollständigkeit halber, und da sie noch weiter zur Verwertung kommen,

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200**, 139; **203**, 1 (1880); **235**, 1 (1886); Ber. **26**, 2508 (1893); Journ. f. prakt. Chemie (2) **50**, 128. 174 (1894).

hier nochmals mit angeführt. Ferner sind noch 8 Körper, die unten bezeichnet sind, aufgenommen, für welche die Bestimmungen von Eykman[1]), Löwenherz[2]) und Trapesonzjanz[3]) herrühren. Unter den von mir untersuchten Oximen befinden sich mehrere, die auch von Eykman und von Trapesonzjanz, wenn auch nicht mit derselben Vollständigkeit, beobachtet worden sind. Diese Messungen habe ich zur Beurteilung der Genauigkeit ebenfalls mit aufgenommen.

Auf die Reinheit der Präparate wurde, wie kaum zu erwähnen nötig, die grösstmögliche Sorgfalt verwandt. Die Kontrolle war nur zum Teil, und wo dies besonders wünschenswert erschien, eine analytische, im übrigen gründete sie sich auf die Konstanz der physikalischen Eigenschaften, Siedepunkt, Schmelzpunkt etc. und namentlich auf das spektrometrische Verhalten und dessen Stetigkeit bei homologen Verbindungen.

Zu bemerken ist noch, dass die im folgenden angegebenen Siedepunkte, wo nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist, stets mit ganzem Thermometerfaden im Dampf bestimmt worden sind.

1. Hydroxylamin, H_3ON.

Über Darstellung und physikalische Untersuchung dieser Substanz ist bereits früher berichtet worden[4]).

2. Formamid, CH_3ON.

Dieser Körper, welcher als schwer rein darstellbar gilt, konnte, nach andauerndem Trocknen mit stangenförmigem Natriumsulfat[5]), durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum als konstant destillierende Flüssigkeit vom Sp. 111—112°, B. 14 mm, gewonnen werden. Ein Präparat meiner Sammlung und ein zweites von Kahlbaum bezogenes, aus Äthylformiat und Ammoniak erhalten, ergab keinen Unterschied.

3. β-Methylhydroxylamin, CH_5ON.

Die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers sind bereits mitgeteilt worden[6]).

4. Nitromethan, CH_3O_2N.

Von Kahlbaum bezogen. Mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert, wobei fast alles zwischen 100·5—101°, B. 750·2 mm, ganz farblos überging.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 157 (1893).
[2]) Diese Zeitschr. **6**, 552 (1890).
[3]) Ber. **26**, 1426. 1428 (1893).
[4]) J. W. Brühl, Ber. **26**, 2508 (1893).
[5]) Von E. Merck in Darmstadt zu beziehen.
[6]) J. W. Brühl, Ber. **26**, 2508 (1893).

5. Trichlornitromethan (Chlorpikrin), CCl_3O_2N.

Von Kahlbaum. Mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Fast alles vom Sp. 111—111·5°, B. 750·2 mm und ganz farblos.

6. Acetonitril, C_2H_3N.

Von Kahlbaum, aus Acetamid und Phosphorsäureanhydrid. Getrocknet und fraktioniert. Sp. 82—82·3°, B. 757 mm. Die Reinheit wurde bei diesem und bei mehreren der folgenden käuflichen Nitrile durch die Elementaranalyse kontrolliert und bestätigt.

7. Acetaldoxim, C_2H_5ON.

Das käufliche Kahlbaumsche Präparat, krystallisiert und bei ca. 22° schmelzend, wurde durch mehrfaches Ausfrieren fraktioniert, mit Stangensulfat (Na_2SO_4) getrocknet und rektifiziert. Es siedete dann zwischen 114—115°, B. 745 mm, und besass den Schmelzp. 25—26°, enthielt also noch beträchtliche Mengen des niedrig (12°) schmelzenden Raumisomeren.

Das Präparat II, von Herrn Eykman untersucht, dargestellt von Herrn Franchimont, zeigte den F. P. 47°.

Das Präparat III, von Herrn Trapesonzjanz dargestellt und gemessen, besass den Siedepunkt 114° und war, da nichts Gegenteiliges angegeben wird, vermutlich flüssig.

Alle drei Präparate erwiesen sich optisch als sehr nahe übereinstimmend. Raumisomerie scheint demnach im vorliegenden Falle spektrochemisch einflusslos zu sein.

8. β-Äthylhydroxylamin, C_2H_7ON.

Darstellung und Eigenschaften früher beschrieben [1]).

9. Nitroäthan, $C_2H_5O_2N$.

Von Kahlbaum. Getrocknet und wiederholt fraktioniert. Sp. 112—113°, B. 750·2 mm. Schwach gelblich; sofort untersucht.

10. Äthylnitrat, $C_2H_5O_3N$.

Präparat meiner Sammlung, ca. 300 g, mit Stangensulfat getrocknet und sorgfältig fraktioniert. Sp. 87·5—88°, B. 751·2 mm. Farblos. Sofort nach der Destillation untersucht.

11. Äthylendiamin, $C_2H_8N_2$.

Aus reinem, bei 118° siedendem Äthylendiaminhydrat, durch wiederholtes Erhitzen mit Natriummetall, bis dieses blank blieb, unter Abschluss von Kohlensäure und Feuchtigkeit und Abdestillieren unter gleichen Vorsichtsmassregeln. Farbloses, dickes Öl, an der Luft rauchend, Sp. 116·5°, B. 749·2 mm.

[1]) J. W. Brühl, Ber. 26, 2508 (1893).

12. Nitrosodimethylin, $C_2H_6ON_2$.

Von Kahlbaum, aus salzsaurem Dimethylamin und Natriumnitrit. Mit Stangennatron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 53·5—54·5°, B. 17 mm, 149°, B. 752 mm. Citronengelbes Öl. Sofort nach der Destillation untersucht.

13. Äthylendiaminhydrat, $C_2H_{10}ON_2$.

Das sogenannte Äthylendiamin des Handels (Kahlbaum) besteht in Wirklichkeit aus dem bekanntlich konstant siedenden Monohydrat. Es wird, wie mir Herr Dr. Bannow freundlichst mitteilt, aus dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenbromid erhaltenen Produkte vermittels des gut krystallisierenden Hydrochlorids gewonnen. Das käufliche Präparat wurde mit Stangennatron bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (wodurch das Hydratwasser nicht abgespalten wird) und unter Abschluss von Feuchtigkeit und Kohlensäure destilliert, wobei alles bei 118°, B. 758·5 mm, überging. Farbloses, dickes, an der Luft rauchendes Öl.

14. Osotriazol, $C_2H_3N_3$.

Es standen mir nur ca. 2 g dieses interessanten Körpers von der Struktur

```
HC—CH
 ‖   ‖
 N   N
  \ /
  NH
```

zur Verfügung, welche ich Herrn v. Pechmann verdanke. Der Schmelzpunkt der Substanz war zu 22° angegeben, der Siedepunkt zu 204°. Im geschmolzenen Zustande zeigte sich ein kaum merklicher Stich ins Gelbliche.

15. Propionitril, C_3H_5N.

Von Kahlbaum, aus Propionamid und Phosphorsäureanhydrid. Mit Stangensulfat getrocknet und fraktioniert. Sp. 98—99°, B. 757 mm. Auf Reinheit durch Elementaranalyse geprüft.

16. Milchsäurenitril, C_3H_5ON.

Von Kahlbaum, aus Aldehyd und Cyanwasserstoff. Wie oben getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 88—88·5°, B. 12 mm, 184°, B. 753·5 mm. Schwach gelbliches Öl.

17. Allylamin, C_3H_7N.

Von Kahlbaum, aus Allylsenföl und Schwefelsäure. Mit Stangennatron getrocknet und destilliert. Sp. 53·5°, B. 749 mm. Reinheit bei diesem wie bei einer Reihe anderer Amine durch Titrieren festgestellt. Titer 99·74 %.

18. Propylamin, C_3H_9N.

Von Kahlbaum, aus Propylbromid und Ammoniak. Dieses, wie sämtliche primäre Amine der Fettreihe werden in der Kahlbaumschen Fabrik nach einem von Dr. Bannow ausgearbeiteten, von dem Hofmannschen abweichenden und mir nicht bekannt gewordenen Verfahren

von den sekundären und tertiären Aminen getrennt. Für die Zweckmässigkeit des Verfahrens spricht der Umstand, dass keines der untersuchten Amine einen Titer unter 99·5 % und über 100·3 % an primärem Amin aufwies. Das vorliegende, nach dem Trocknen mit Stangennatron zwischen 48·5—49·5°, B. 747 mm, destillierende Amin ergab einen Titer von 99·62 %.

19. Isopropylamin, C_3H_9N.

Von Kahlbaum, aus Isopropylbromid. Nach dem Trocknen Sp. 32—33·5°, B. 762 mm.

20. Propyldichloramin, $C_3H_7Cl_2N$.

Diesen alkylierten Chlorstickstoff, sowie die Homologen, die unten namhaft gemacht werden, verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn A. Berg in Marseille. Die aus Propylamin und Natriumhypochlorit frisch dargestellte [1]) Substanz, eine durchdringend nach Chlorkalk riechende, citronengelbe Flüssigkeit, wurde sofort nach Eintreffen untersucht.

21. Propionaldoxim, C_3H_7ON.

Präparat I, dargestellt von Herrn Franchimont, wurde von Herrn Eykman, Präparat II von Herrn Trapesonzjanz untersucht. Ein von mir dargestelltes Präparat, zur vollkommenen Entwässerung nicht hinreichend, ergab etwas niedrigere Konstanten.

22. Nitropropan, $C_3H_7O_2N$.

Von Kahlbaum. Mit Natriumsulfat getrocknet und wiederholt fraktioniert. Sp. 127·5—128·5°, B. 750·2 mm. Farblos.

23. Propylnitrit, $C_3H_7O_2N$.

Von Herrn Löwenherz [2]) untersucht.

24. Propylnitrat, $C_3H_7O_3N$.

Ebenfalls von Herrn Löwenherz untersucht.

25. Malonitril (Methylencyanid), $C_3H_2N_2$.

Von Kahlbaum, aus Cyanacetamid und P_2O_5 nach Henry. Wurde in vacuo fraktioniert, wobei fast alles bei 115°, B. 21 mm, überging. Unter einem Druck von B. 746·8 mm siedet der Körper bei 220—221°. Der Schmelzpunkt wurde zu 31—32° gefunden. Frisch gereinigt, ist der Körper absolut farblos, auch im geschmolzenen Zustande, färbt sich jedoch schon nach einigen Stunden rötlich. Die physikalischen Messungen geschahen daher unmittelbar nach der letzten Vakuumdestillation.

---

[1]) A. Berg, Compt. rend. **116**, 327 (1893).

[2]) loc. cit.

26. Pyrrol, C_4H_5N.

Präparat meiner Sammlung. Mit Stangennatron getrocknet und fraktioniert. Absolut farblos. Sp. 128—129°, B. 751·9 mm.

27. Butylamin, sekundär, $C_4H_{11}N$.

Von Kahlbaum, aus sekund. Butyljodid. Mit Stangennatron getrocknet und fraktioniert. Sp. 63—64°, B. 756 mm. Titer 99·75 %.

28. Isobutylamin, $C_4H_{11}N$.

Von Kahlbaum, aus Isobutylbromid. Getrocknet wie oben und fraktioniert. Sp. 67—68°, B. 745 mm. Titer 100·3 %.

29. Diäthylamin, $C_4H_{11}N$.

Von Kahlbaum. Wurde, wie alle sekundären Amine der Fettreihe, durch die Nitrosoverbindung gereinigt. Mit Natron getrocknet und fraktioniert. Sp. 56·5—57°, B. 759 mm. Titer 99·49 %.

30. Isobutyldichloramin, $C_4H_9Cl_2N$.

Von Herrn Berg aus Isobutylamin und Natriumhypochlorid dargestellt. Goldgelbe, klare, durchdringend nach Chlorkalk riechende Flüssigkeit.

31. Isobutyraldoxim, C_4H_9ON.

Präparat I wurde in meinem Laboratorium in der üblichen Weise dargestellt. Sp. 59—59·5°, B. 20 mm.

Präparat II von Herrn Trapesonzjanz untersucht.

32. Methyläthylketoxim, C_4H_9ON.

Von Herrn Trapesonzjanz gewonnen und bestimmt.

33. Isobutylnitrit, $C_4H_9O_2N$.

Von Kahlbaum. Mit Stangensulfat getrocknet und fraktioniert. Gut siedendes Präparat, grösstenteils bei 68—69°, B. 752·3 mm, übergehend. Lichtgelb. Sofort untersucht.

34. Isobutylnitrat, $C_4H_9O_3N$.

Von Kahlbaum. Mit Stangensulfat getrocknet und fraktioniert. Sehr konstant siedendes Präparat. Hauptfraktion Sp. 123°, B. 751·2 mm. Ganz farblos. Nach der letzten Destillation sofort untersucht.

35. Äthylencyanid, $C_4H_4N_2$.

Von Kahlbaum, aus Äthylenbromid und Cyankalium. In vacuo fraktioniert. Grösstenteils Sp. 151°, B. 16 mm. F.P. 55°. Geschmolzen, schwach gelblich.

36. Diazoessigsaures Äthyl, $C_4H_6O_2N_2$.

Eine beträchtliche Menge dieser merkwürdigen Substanz, frisch dargestellt, wurde mir von Herrn Curtius zum Geschenk gemacht.

Die Untersuchung erfolgte sofort. Das violette Licht wird durch die goldgelbe Flüssigkeit vollständig absorbiert. Der Brechungsindex für die Linie H_γ wurde durch Extrapolation bestimmt.

37. Nitrosodiäthylin, $C_4H_{10}ON_2$.

Von Kahlbaum, aus fraktioniertem Diäthylamin und Natriumnitrit. Mit Stangennatron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sehr gut siedendes Präparat, grösstenteils bei 71°, B. 17 mm, 175°, B. 752·7 mm. Citronengelb. Sofort untersucht.

38. Pyridin, C_5H_5N.

Von diesem Körper wurden drei Präparate untersucht, welche sehr nahe Übereinstimmung der Eigenschaften ergaben.

I. Ein älteres Präparat meiner Sammlung. Mit Stangennatron getrocknet und im Kolonnenapparat sorgfältig fraktioniert. Sp. 114·5 bis 115·5°, B. 753·2 mm.

II. Ein Präparat von Kahlbaum, in derselben Weise behandelt, Sp. 115—116°, B. 750 mm.

III. Von gleicher Herkunft, Sp. 116—117°, B. 750 mm.

39. Dimethylisoxazol, C_5H_7ON.

Diese aus Acetylaceton und Hydroxylamin erhaltene Verbindung wurde mir von Herrn Claisen zur Verfügung gestellt. Angegebener Sp. 143°. Wurde unmittelbar vor den Messungen nochmals destilliert, wobei fast alles zwischen 140·5—141° (unkorr.), B. 754 mm, überging.

40. Cyanessigsaures Äthyl, $C_5H_7O_2N$.

Von Kahlbaum, aus Chloressigsäure und Cyankalium und nachheriges Überführen in den Ester. Wurde mit Chlorcalcium getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 100—101°, B. 13—14 mm, 208°, B. 749·5 mm.

41. Piperidin, $C_5H_{11}N$.

Von Kahlbaum, aus Piperin. Mit Natron getrocknet und fraktioniert. Sp. 106—106·5°, B. 750 mm.

42. Isoamyldichloramin, $C_5H_{11}Cl_2N$.

Von Herrn Berg übersandt, wie die übrigen Chloramine dargestellt. Citronengelbe Flüssigkeit, von charakteristischem Chloramingeruch.

43. Isovaleraldoxim, $C_5H_{11}ON$.

I. Präparat. In meinem Laboratorium nach Nägeli dargestellt, durch Wasserdampfdestillation gereinigt, getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 75·5—76·5°, B. 17 mm, 163—164°, B. 745·5 mm.

II. Von Herrn Trapesonzjanz dargestellt und untersucht.

44. Diäthylketoxim, $C_5H_{11}ON$.

I. Präparat. In meinem Laboratorium wie vorstehend gewonnen. Sp. 83°, B. 25 mm, 166—167°, B. 744·8 mm.

II. Von Herrn Trapesonzjanz untersucht.

45. Methylpropylketoxim, $C_5H_{11}ON$.

Von Herrn Trapesonzjanz dargestellt und untersucht.

46. Nitroisopentan, $C_5H_{11}O_2N$.

Von Kahlbaum. Mit Chlorcalcium getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 64—65°, B. 21 mm, 164°, B. 755·5 mm. Farblos.

47. Isoamylnitrit, $C_5H_{11}O_2N$.

Von Kahlbaum. Mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Gutes Präparat, grösstenteils zwischen 98—99°, B. 752·3 mm, übergehend. Weingelb. Nach der letzten Destillation sofort untersucht.

48. Isoamylnitrat, $C_5H_{11}O_3N$.

Von Kahlbaum. Mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Sehr konstant siedend, Hauptfraktion 149°, B. 751·2 mm. Alsbald untersucht.

49. Isoamylamin, $C_5H_{13}N$.

Von Kahlbaum, aus Isoamylbromid. Mit Stangennatron getrocknet und fraktioniert. Sp. 97—97·5°, B. 745·5 mm. Titer 100·12 %.

50. Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}ON_2$.

In meinem Laboratorium aus Piperidin und Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung dargestellt, mit Stangennatron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 102°, B. 13 mm. Grüngelb. Sofort untersucht.

51. Anilin, C_6H_7N.

Das früher (Lieb. Ann. **200**) von mir untersuchte Präparat.

52. α-Methylpyridin (Pikolin), C_6H_7N.

Es kamen drei Präparate verschiedener Herkunft zur Untersuchung.

I. Von Herrn Ladenburg übersandt, durch das Quecksilbersalz gereinigt. Angegebener Sp. 127·5—128·5°. Absolut farblos.

II. Von Herrn Stöhr zur Verfügung gestellt. Angegebener Sp. 128°. Absolut farblos.

III. Aus dem Handelsprodukt, Fraktion 128—131°, B. 750 mm, β-Pikolin enthaltend. Ebenfalls farblos.

Das physikalische Verhalten der drei Präparate zeigte nur geringe Unterschiede.

53. β-Methylpyridin, C_6H_7N.

Von Herrn Stöhr synthetisch dargestellt. Angegebener Sp. 144 bis 144·5°. Leichter Stich ins Gelbliche.

54. *m*-Chloranilin, C_6H_6ClN.

Von Kahlbaum. Mit Stangennatron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Sp. 113·5—114·5°, B. 17—18 mm, 230°, B. 750·5 mm.

55. *m*-Bromanilin, C_6H_6BrN.

Von Kahlbaum. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 129—129·5°, B. 17 mm, 251°, B. 747·5 mm. Absolut farblos.

56. Nitrobenzol, $C_6H_5O_2N$.

Das früher (Lieb. Ann. **200**) von mir untersuchte Präparat.

57. Capronitril, $C_6H_{11}N$.

Von Kahlbaum, aus Isoamylbromid und Cyankalium. Mit Chlorcalcium getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 53·5—54°, B. 12 mm. Reinheit durch Elementaranalyse bestätigt.

58. *ν*-Methylpiperidin, $C_6H_{13}N$.

Reines Piperidin wurde mit Methylalkohol verdünnt und unter Eiskühlung allmählich mit Jodmethyl bis zur Neutralität versetzt. Aus dem Produkt wurde die Hauptmenge des Dimethylpiperidiniumjodids durch Umkrystallisieren aus heissem Weingeist abgeschieden, die Mutterlauge zur Trockne gedampft, mit Natron zerlegt, aus dem abgehobenen Öl das unveränderte Piperidin durch die Nitrosoverbindung entfernt und schliesslich das Methylpiperidin in üblicher Weise ausgebracht. Nach dem Trocknen mit Stangennatron wurde fraktioniert, unter Abschluss von Feuchtigkeit und Kohlensäure (mittels meines Vakuumrezipienten, an welchen ein Natronkalkrohr angesetzt war). Sp. 106—107°, B. 757·6 mm.

59. *α*-Methylpiperidin, $C_6H_{13}N$.

Von Herrn Stöhr übersandt. Ganz farblose Flüssigkeit von intensivem Piperidingeruch. Angegebener Sp. 118°.

60. *β*-Methylpiperidin, $C_6H_{13}N$.

Ebenfalls von Herrn Stöhr freundlichst zur Verfügung gestellt. Angegebener Sp. 125—126° korr. Absolut farblos, Piperidingeruch.

61. Mesityloxim, $C_6H_{11}ON$.

Wurde aus reinem Mesityloxyd nach Nägeli bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, durch Dampfdestillation gereinigt, ausgeäthert und nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert. Farblose viskose Flüssigkeit, Sp. 99°, B. 17 mm.

62. *β*-Aminokrotonsaures Äthyl, $C_6H_{11}O_2N$.

Früher (Journ. prakt. Chemie **50**) von mir untersucht.

63. Methylbutylketoxim, $C_6H_{13}ON$.

Von Herrn Trajesonzjanz bearbeitet.

64. Triäthylamin, $C_6H_{15}N$.

Früher von mir untersuchtes Präparat (Lieb. Ann. **200**).

65. Dipropylamin, $C_6H_{15}N$.

Von Kahlbaum, aus der Nitrosoverbindung. Mit Stangennatron getrocknet und unter Abschluss von Feuchtigkeit und Kohlensäure fraktioniert. Sp. 109—109·5°, B. 754 mm. Titer 99·82 %.

66. Phenylhydrazin, $C_6H_8N_2$.

Von Kahlbaum. Mit Stangennatron getrocknet und wiederholt in vacuo fraktioniert. Schwach gelbstichig. Sp. konstant 126·5°, B. 11 mm, 238°, B. 753·5 mm. Nach der letzten Destillation sofort untersucht. Die genaue Bestimmung des spezifischen Gewichts wird durch äusserst hartnäckiges Zurückhalten von Luft sehr erschwert und die optischen Messungen durch langsamen Temperaturausgleich (schlechte Wärmeleitung und Viskosität).

67. 2-, 5-Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2$.

Von Herrn Stöhr frisch dargestellt und nach dem Eintreffen sofort untersucht. Absolut farblos, angegebener Sp. 154·1°.

68. Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$.

Es wurde besondere Sorgfalt auf die vollkommene Reindarstellung dieses Körpers verwandt. Nach E. Fischer wurde eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit Natriumnitrit versetzt und das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert. Das Ätherextrakt wurde zur Entfernung basischer Produkte mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, dann mit verdünnter Natronlauge, zur Entfernung von Phenol etc., und hierauf mit Wasserdampf abgeblasen. Der Ätherauszug des Destillats wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und in vacuo fraktioniert. Die Ausbeute verringert sich durch dieses Reinigungsverfahren sehr beträchtlich, aber der Körper scheint alsdann unbegrenzt haltbar zu sein. Zwei seit anderthalb Jahren aufbewahrte Proben zeigen keinerlei Veränderung, nicht einmal Nachdunkelung. Schwach gelbliches, angenehm nach Bittermandelöl riechendes Öl, Sp. 65·5—66·5°, B. 18 mm.

69. Benzonitril, C_7H_5N.

Präparat meiner Sammlung. Getrocknet mit Chlorcalcium und in vacuo fraktioniert. Sp. 84°, B. 14 mm, 189·7—190·2° korr., B. 747·6 mm.

70. Phenylisocyanat, C_7H_5ON.

Ein Geschenk der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. Einige hundert Gramm wurden in vacuo fraktioniert. Sp. 60°, B. 19 mm, 163°, B. 747·2 mm.

71. *α*-Benzaldoxim, C_7H_7ON.

I. Von Herrn Häuptli in Zürich dargestellt. Gelbrotes Öl, vielleicht noch *β*-Verbindung enthaltend.

II. Dargestellt und gemessen von Herrn Trapesonzjanz.

72. *o*-Nitrotoluol, $C_7H_7O_2N$.

Von Kahlbaum. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 109·5°, B. 19 mm, 224°, B. 749·5 mm. Schwach gelblich.

73. Benzylamin, C_7H_9N.

Von Kahlbaum. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 79°, B. 12 mm.

74. *o*-Toluidin, C_7H_9N.

Früher von mir untersuchtes Präparat (Lieb. Ann. **200** und **203**).

75. *m*-Toluidin, C_7H_9N.

Aus meiner Sammlung. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 99—99·5°, B. 26 mm. Schwach gelblich.

76. *p*-Toluidin, C_7H_9N.

Aus meiner Sammlung. In vacuo fraktioniert. Sp. 100°; B. 24 mm. F. P. 45°. Absolut farblos im festen und im geschmolzenen Zustande. Nicht unterschmelzbar.

77. Methylanilin, C_7H_9N.

Von Kahlbaum. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 101°, B. 29 mm. 193°, B. 746·2 mm. Schwach gelblich.

78. *β*-Äthylpyridin, C_7H_9N.

Synthetisch von Herrn Stöhr dargestellt. Angegebener Sp. 165° korr. Sehr schwach gelbstichig.

79. *ν*-Äthylpiperidin, $C_7H_{15}N$.

Wurde aus reinem Piperidin in ähnlicher Weise wie das *ν*-Methylpiperidin (Nr. 58) erhalten und durch Nitrosierung von unangegriffenem Piperidin getrennt. Sp. 127—128·5°, B. 738 mm.

80. *β*-Äthylpiperidin, $C_7H_{15}N$.

Von Herrn Stöhr freundlichst für mich dargestellt. Angegebener Sp. 154—155° korr. Absolut farblos.

81. *ν*-Dimethylpiperylamin (sog. Dimethylpiperidin), $C_7H_{15}N$.

Reines Piperidin wurde in konzentrierter weingeistiger Lösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd mit Jodmethyl bis zur Neutralität digeriert und das durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigte Dimethylpiperidiniumjodid in Portionen von 20 g mit einem Überschuss von Kalipulver trocken destilliert. Das Destillat wurde mit Stangennatron getrocknet und fraktioniert. Sp. 117—118°, B. 748 mm.

82. Dipropylketoxim, $C_7H_{15}ON$.

I. Aus reinem Dipropylketon, in der gewöhnlichen Weise oximiert und nach dem Trocknen in vacuo fraktioniert. Sp. 103°, B. 20 mm, 199°, B. 752·8 mm.

II. Von Herrn Trapesonzjanz untersuchtes Präparat.

83. Methylisoamylketoxim, $C_7H_{15}ON$.

Von Herrn Trapesonzjanz bearbeitet.

84. Nitrosomethylanilin, $C_7H_8ON_2$.

Präparat meiner Sammlung, mehrfach in vacuo fraktioniert. Rein orange gefärbt, Sp. 126—127°, B. 18 mm.

85. *as*-Methylphenylhydrazin, $C_7H_{10}N_2$.

Von Kahlbaum, aus Nitrosomethylanilin. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 113—114°, B. 18 mm, 226° korr., B. 753·2 mm. Fast farbloses Öl. Die beim Phenylhydrazin zu überwindenden Schwierigkeiten der Messungen waren hier nicht bemerkbar.

86. Dipropylkarbimid, $C_7H_{14}N_2$.

Dieses wertvolle Präparat verdanke ich Herrn Chancel in Marseille. Es wurde erhalten durch Entschweflung von Dipropylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd: $CS(NHC_3H_7)_2 + HgO = HgS + H_2O + C_3H_7N = C = NC_3H_7$ (Compt. rend. **116**, 329). Die laut Angabe bei 80°, B. 28 mm übergegangene Flüssigkeit war bei der Ankunft durch ausgeschiedene Polymerisationsprodukte leicht getrübt. Sie wurde durch einen Wattebausch filtriert und im Vakuum rektifiziert. Es ging unter 22 mm Druck fast alles zwischen 72—72·5° über. Absolut farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit.

87. Dipropylcyanamid, $C_7H_{14}N_2$.

Auch diese, mit der vorigen isomere Verbindung verdanke ich Herrn Chancel. Sie entsteht aus Dipropylchloramin und Cyankalium, oder aus Dipropylamin, Cyankalium und Bromwasser, woraus sich die Struktur $(C_3H_7)_2N - CN$ ergiebt (Compt. rend. **116**, 327 und 329). Das schwach gelbliche Präparat wurde in vacuo rektifiziert, wobei alles bei 110.5°, B. 24 mm farblos überging.

88. Benzylcyanid, C_8H_7N.

Von Kahlbaum. Mit Chlorcalcium getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 112°·5, B. 14 mm, 229°, B. 754 mm.

89. *o*-Tolunitril, C_8H_7N.

Von Kahlbaum. Mit Chlorcalcium entwässert und in vacuo rektifiziert. Sp. 96°, B. 21 mm, 204·5°, B. 745·5 mm. Ganz farblos.

90. Äthylanilin, $C_8H_{11}N$.

Von Kahlbaum. Mit Natron getrocknet und in vacuo destilliert. Sp. 108·5°, B. 19 mm, 205°, B. 749·5 mm. Fast ganz farblos.

91. Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$.

Früher von mir untersucht (Lieb. Ann. **235**).

92. *m*-Xylidin, $C_8H_{11}N$.

Präparat meiner Sammlung. $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 114°, B. 23 mm, 213°, B. 751·9 mm. Fast farblos.

93. *p*-Xylidin, $C_8H_{11}N$.

Aus meiner Sammlung. $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:4:2$. Mit Natron entwässert und in vacuo fraktioniert. Sp. 113—114°, B. 23 mm, 214 bis 215°, B. 749·3 mm. Schwach gelblich.

94. Coniin, $C_8H_{17}N$.

I. Dieses von Herrn Falck, Professor der Pharmakologie in Kiel, dargestellte und sorgfältigst gereinigte natürliche Alkaloid wurde mir durch die gefällige Vermittlung des Herrn Stöhr in frischem Zustande übersandt und von mir sofort untersucht. Das Präparat war absolut farblos und besass einen reinen und milden, an Piperidin deutlich erinnernden Geruch. Angegebener Sp. 168·2° korr.

II. Ein älteres Präparat meiner Sammlung, gefärbt und wohl partiell verharzt, wurde mit Natron zusammengestellt und hierauf im Vakuum destilliert. Sp. 76°, B. 27 mm. Schwach gelblich.

Die physikalischen Eigenschaften beider Exemplare ergaben sich als fast ganz identisch.

95. Methylhexylketoxim, $C_8H_{17}ON$.

I. Reines Methylhexylketon (aus Ricinusöl) wurde in der Kälte und unter Benutzung von freiem Alkali oximiert. Sp. 124°, B. 28 mm, 220°, B. 742·3 mm.

II. Von Herrn Trapesonzjanz dargestellt und untersucht.

96. Önanthaldoxim-Methyläther, $C_8H_{17}ON$.

Önanthaldoxim wurde nach Goldschmidt mit Soda in der Kälte dargestellt. Nach zwei Krystallisationen blieb der Schmelzpunkt konstant 55° (angegeben 50°). Das reine Oxim wurde in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl behandelt (Berichte **25**, 2594 [1892]), wobei es schon ohne Wärmezufuhr lebhaft reagiert. Das mit Wasser ausgefällte gelbe Öl wurde von Goldschmidt und Zanoli (loc. cit.) nach dem Trocknen direkt analysiert und als *N*-Äther angesprochen, weil es u. a. mit Jodwasserstoff Methylamin ab-

spaltet. Da sich bei Wiederholung dieser Versuche ergab, dass bei der Vakuumdestillation des Öles der Siedepunkt ganz unkonstant bleibt, so wurde die Methylierung repetiert und das wieder abgeschiedene Öl mehrfach in vacuo fraktioniert. Unter 19 mm ging die Hauptmenge bei 73·5—74° fast farblos über; Geruch an Önanthol erinnernd. Diese Fraktion wurde zu den physikalischen Bestimmungen benutzt und sie erwies sich hierbei mit grosser Wahrscheinlichkeit als *O*-Äther. Es wird also vermutlich der gleichzeitig gebildete *N*-Äther in den Nebenfraktionen enthalten sein. Die Ausbeute ist schlecht und der letztere Äther konnte daher nicht rein gewonnen werden.

Noch schlechter ist die Ausbeute bei der Äthylierung.

97. Diisobutylamin, $C_8H_{19}N$.

Von Kahlbaum, aus der Nitrosoverbindung. Mit Natron getrocknet und fraktioniert. Sp. 139°, B. 749 mm. Titer 99·63 %.

98. 2, 5, 3-Dimethyläthylpyrazin, $C_8H_{12}N_2$.

Von Herrn Stöhr, frisch bereitet. Angegebener Sp. 179°. Sehr schwach gelbstichig.

99. Nitrosodiisobutylin, $C_8H_{18}ON_2$.

Von Kahlbaum, aus fraktioniertem Diisobutylamin. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sehr gutes Präparat, grösstenteils Sp. 108°, B. 18 mm, 217°, B. 753·5 mm. Citronengelb, violettes Licht nur schwach absorbierend.

100. Chinolin, C_9H_7N.

Von Kahlbaum, synthetisch. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 129°, B. 29 mm, 234°, B. 748·8 mm. Fast ganz farblos. Sofort untersucht.

101. Isochinolin, C_9H_7N.

Dieses Präparat erhielt ich durch die Güte der Herren Hoogewerff und van Dorp, welche es aus Theerchinolin durch das saure Sulfat dargestellt hatten. Es wurde nochmals im Vakuum destilliert, wobei es unter 31 mm Druck bei 133·5° überging. Im flüssigen Zustande absolut farblos. Geruch von demjenigen des Chinolins ganz abweichend, an Bittermandelöl erinnernd. Der Schmelzpunkt lag bei 19° (reinstes Isochinolin soll bei 22—23° schmelzen), woraus hervorgeht, dass in dem Präparat noch etwas von dem Isomeren enthalten war. Unmittelbar nach der Destillation untersucht.

102. *α*-Chlorchinolin, C_9H_6ClN.

Aus meiner Sammlung; in vacuo mehrfach fraktioniert. Sp. 153 bis 154°, B. 22 mm, 265—266°, B. 753·2 mm. F. P. 37°. In festem Zu-

stande farblos, geschmolzen, schwach gelblich. Im unterkühlten Zustande untersucht.

103. μ-Phenyloxazolin, C_9H_9ON.

Von Herrn Gabriel freundlichst für mich frisch dargestellt. Spur gelbstichig. Alsbald nach Eintreffen untersucht.

Konstitution: $C_6H_5.C\langle\begin{matrix} O - CH_2 \\ | \\ N - CH_2 \end{matrix}$ (Berichte **23**, 2493 [1890]).

104. Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$.

Von Kahlbaum, aus synthetischem Chinolin mit Zinn und Salzsäure. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Fast farblos. Sp. 146°, B. 34 mm.

105. Tetrahydroisochinolin, $C_9H_{11}N$.

Von Herrn Bamberger dargestellt und vom isomeren Tetrahydrochinolin befreit (Berichte **26**, 1208 [1893]). Die sehr geringe Menge (ca. 0·8 g) der Substanz wurde im Vakuum ohne Thermometer abdestilliert und die nahezu ganz farblose Flüssigkeit unmittelbar untersucht.

106. Hydromethylketol (Pr. 2-Dihydromethylindol), $C_9H_{11}N$.

Die intensiv grün gefärbte Substanz, 13 g, mir von Herrn Bamberger gütigst überlassen, angegebener Sp. 223—227°, B. 716 mm, wurde in vacuo fraktioniert. Über die Hälfte siedete bei 116—116·5°, B. 20 mm und war farblos.

107. α-Benzaldoximäthyläther, $C_9H_{11}ON$.

Von Herrn Häuptli in Zürich zur Verfügung gestellt. Gelblich.

108. Dimethyl-*o*-Toluidin, $C_9H_{13}N$.

Von Kahlbaum, durch Methylieren von reinem *o*-Toluidin erhalten. Ausgezeichnetes Präparat; nach dem Trocknen mit Natron fast vollständig bei 79°, B. 18 mm destillierend. Unter 751·2 mm wurde Sp. 183—184° gefunden (183° wird angegeben). Absolut farblos. Das augenscheinlich reine Präparat ergab nichtsdestoweniger unerklärlich abnorme physikalische Konstanten.

109. Dimethyl-*p*-Toluidin, $C_9H_{13}N$.

Von Kahlbaum. Wie vorstehend behandelt. Sp. 99—100°, B. 19 bis 20 mm, 210°, B. 747·5 mm. Schwach gelblich.

110. Homokoniin (α-Isobutylpiperidin), $C_9H_{19}N$.

Herr Stöhr war so gütig dies Präparat für mich frisch zu bereiten. Farblose Flüssigkeit, Siedep. angegeben zu 181—182°. Unverzüglich untersucht.

111. Tripropylamin, $C_9H_{21}N$.

Von Kahlbaum. Mittels Nitrits von den niederen Basen befreit. Getrocknet und destilliert. Sp. 156°, B. 757·5 mm.

112. α-Methylchinolin (Chinaldin), $C_{10}H_9N$.

Von Kahlbaum, aus Anilin, Aldehyd und Salzsäure nach Döbner und v. Miller. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 135·5°, B. 26 mm, 245°, B. 753·8 mm. Absolut farblos. Sofort untersucht.

113. β-Methyl-μ-Phenyloxazolin, $C_{10}H_{11}ON$.

Von Herrn Gabriel frisch dargestellt. Absolut farblose Flüssigkeit, angegebener Sp. 243—245°. Sofort untersucht. Konstitution:

$$C_6H_5C\begin{cases} O-CH.CH_3 \\ \quad\;\; | \\ N-CH_2 \end{cases}.$$

114. ac. Tetrahydro-β-Naphtylamin, $C_{10}H_{13}N$.

Von Herrn Gattermann bereitet. Unmittelbar vor der Untersuchung nochmals in vacuo rektifiziert. Sp. 133°, B. 20 mm, 250°, B. 751·2 mm. Farblose, etwas bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, an der Luft begierig Kohlensäure anziehend.

115. ar. Tetrahydro-α-Naphtylamin, $C_{10}H_{13}N$.

Von Herrn Bamberger zur Verfügung gestellt. Vor der Untersuchung im Vakuum rektifiziert. Sp. 153—154°, B. 20 mm, 273°, B. 751·2 mm. Farblose, sehr schwach bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, keine Kohlensäure anziehend.

116. Methylphenylketoximäthyläther, $C_{10}H_{13}ON$.

Von Herrn Trapesonzjanz dargestellt und bestimmt.

117. Kampholennitril, $C_{10}H_{15}N$.

Nach Nägeli (Berichte **16**, 2982) aus Kampheroxim dargestellt. Ausbeute 98 %. Das Kampheroxim wird am vorteilhaftesten in konzentrierter methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat, bei gewöhnlicher Temperatur, bereitet. Die Ausbeute erreicht so (nach ca. achttägigem Stehen) 90 %. Aus Ligroïn schiesst das Oxim in prachtvollen Krystallen an. F.P. 115°. Das hieraus gewonnene Nitril siedete nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei 109·5°, B. 16 mm, 226—227°, B. 747·2 mm.

118. Diäthylanilin, $C_{10}H_{15}N$.

Von Kahlbaum. Mit Natron getrocknet und in vacuo fraktioniert. Sp. 106·5°, B. 18 mm, 216°, B. 747·5 mm. Weingelb gefärbt. Sofort untersucht.

119. Kamphylamin, $C_{10}H_{19}N$.

Von Kahlbaum, aus Kampholennitril nach Goldschmidt (Berichte **18**, 3297). Mit Natron entwässert und in vacuo fraktioniert. Sp. 95—95·5°, B. 12 mm. Farblose Flüssigkeit, begierig Kohlensäure an der Luft anziehend.

120. Diisoamylamin, $C_{10}H_{23}N$.

Von Kahlbaum, aus der Nitrosoverbindung. Mit Natron getrocknet und destilliert. Sp. 188·5°, B. 754 mm. Titer 100·04 %.

121. Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$.

I. Präparat meiner Sammlung. Das rotbraun gefärbte Öl wurde mit Natron entwässert und, soweit es die geringe Menge (ca. 3 ccm) gestattete, in vacuo fraktioniert. Sp. 124—125°, B. 18 mm. Sehr schwach gelblich. Sofort untersucht.

II. Von Herrn Pinner übersandtes Präparat. Farblos; in vacuo destilliert. Siedete unter normalem Druck bei 244° unkorr.

122. Metanikotin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Von Herrn Pinner dargestellt (Berichte, **27**, 1053 [1894]). Frisch in vacuo destilliert. Schwach gelbliches Öl, viel zähflüssiger als Nikotin, von schwachem, etwas an Piperidin erinnerndem Geruch. Siedete unter normalem Druck bei 276° unkorr.

123. Kampheroximmethyläther, $C_{11}H_{19}ON$.

Aus wie oben beschrieben (bei Nr. 117) dargestelltem Kampheroxim mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade. Obwohl die Reaktion schon in der Kälte einsetzt, erwies sich das ausgefällte Öl noch stark oximhaltig. Die Operation wurde daher wiederholt und alsdann ein vollkommen oximfreies Produkt erhalten. Es wurde durch Dampfdestillation gereinigt, getrocknet und in vacuo rektifiziert. Farbloses Öl, von an Borneoläther erinnerndem Geruch. Sp. 97·5—98°, B. 16 mm.

124. Phenyldimethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2$.

Von Herrn Claisen übersandt, aus Acetylaceton und Phenylhydrazin dargestellt. Dunkelgelb gefärbt. Mehrfach in vacuo fraktioniert. Hauptanteil Sp. 145—146°, B. 12·5 mm. Farblos. Sofort untersucht. Optische Bestimmungen wie beim Phenylhydrazin wegen langsamem Temperaturausgleich sehr mühsam.

125. Diisoamylcyanamid, $C_{11}H_{22}N_2$.

Von Herrn Chancel übersandt, aus Diisoamylamin, Cyankalium und Bromwasser. Schwach gelblich. Unmittelbar vor der Untersuchung

in vacuo rektifiziert, wobei $^2/_3$ zwischen 151—152°, B. 26—27 mm, ganz farblos übergingen.

126. Kampheroximäthyläther, $C_{12}H_{21}ON$.

In derselben Weise wie der Methyläther (Nr. 122) dargestellt. Schwach gelbliches Öl, Sp. 103—103·5°, B. 15 mm.

127. Triisobutylamin, $C_{12}H_{27}N$.

Von Kahlbaum, aus Mutterlauge von Nitrosodiisobutylin. Mit Natron entwässert und in vacuo fraktioniert. Sp. 84°, B. 15 mm.

128. Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}ON_2$.

Von Herrn Paul Jacobson für mich rein dargestellt. F. P. 36°. Die im geschmolzenen Zustande tief orangerot gefärbte Substanz absorbiert alle jenseits des Natriumlichts nach dem brechbareren Ende des Spektrums gelegenen Strahlen vollständig. Die Dispersion ist, so weit sie der Beobachtung zugänglich, eine beispiellos grosse.

129. ν-Äthylendipiperidin, $C_{12}H_{24}N_2$.

Aus Piperidin und Äthylenbromid nach Brühl (Berichte **4**, 738). Die über Natron getrocknete Base wurde in vacuo fraktioniert. Sp. 132·5°, B. 14 mm, 261°, B. 756·5 mm unkorr.

130. Methyldiphenylamin, $C_{13}H_{13}N$.

Früher von mir untersucht (Lieb. Ann. **235**).

131. Dibenzylamin, $C_{14}H_{15}N$.

Von Kahlbaum. Aus dem schwer löslichen Hydrochlorid abgeschieden. Die Base, welche unter Luftdruck nicht destillierbar ist, geht im Vakuum ganz unzersetzt über. Über Natron getrocknet, destillierte sie zwischen 177·5—178°, B. 16 mm, und war fast farblos.

132. Diamylanilin, $C_{16}H_{27}N$.

Aus meiner Sammlung. Mit Natron getrocknet und in vacuo mehrmals fraktioniert. Schwach gelblich. Sp. 168·5—169·5°, B. 22 mm, 281—283°, B. 749·2 mm. Sofort untersucht.

Tafeln.

In den folgenden Tafeln I. und II. sind alle physikalischen Konstanten der vorgenannten Körper enthalten, ausgenommen Siede- und Schmelzpunkt, welche bereits im vorigen Abschnitte angeführt wurden.

Tafel I. Spalte III giebt das Molekulargewicht P, Spalte IV und V die Dichte bei 20° und bei $t°$, bezogen auf Wasser von 4° und das Vakuum. Es bezeichnet $t°$ die Temperatur, bei welcher auch die

Brechungsindices n bestimmt wurden. Die Dichte bei t^0 ist in allen Fällen direkt gemessen, während sie für die Temperatur von 20° in der Regel interpoliert wurde [1]).

Bei allen Körpern, bei denen der Brechungsindex für die Linie H_β fehlt, sind die optischen Messungen mittels des Pulfrichschen Totalreflektometers für monochromatisches Licht ausgeführt worden. Der Index für die Linie H_α wurde dann aus denjenigen für Li und Na nach Cauchy interpoliert, wodurch noch die vierte Dezimale genau zu ermitteln ist. Weniger scharf ist dagegen in diesen Fällen der Index für die Linie H_γ, der bei Anwendung des erwähnten Instruments nur durch Extrapolation zu ermitteln war, nach einem früher von mir angegebenen Verfahren [2]). Immerhin genügt auch der so berechnete Wert für H_γ zur näherungsweisen Ableitung der hier in Betracht kommenden ausserordentlich konstitutiven Molekulardispersion [3]).

In fast allen Fällen, in welchen für H_β der Index n angegeben ist, wurden die Messungen auch für H_γ direkt, und zwar mittels des Spektrometers, ausgeführt. Nur in einigen wenigen Fällen konnte wegen der allzustarken Färbung der Körper der Strahl H_γ ungeachtet der mir zur Verfügung stehenden ausgezeichneten Instrumente nicht scharf genug wahrgenommen werden, und es musste dann auch hier für H_γ extrapoliert werden (aus Li und H_β), was in diesen vereinzelten Fällen besonders angemerkt ist.

Tafel II. Dieselbe umfasst die Werte des spezifischen und molekularen Brechungs- und Zerstreuungsvermögens bei der angegebenen Temperatur t^0 und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

---

[1]) J. W. Brühl, Journ. prakt. Chemie (2) **50,** 139 (1894).
[2]) loc. cit.; ferner Berichte **24,** 2452. 3721 (1891).
[3]) Am eben angeführten Orte.

Tafel I.

	I.	II.	III.	IV.	V.
№			P	d_4^{20}	d_4^t
1	Hydroxylamin	H_3ON	33	1·2079	1·2044
				d_4^0	d_4^{10}
	„			1·2255	1·2156
2	Formamid	CH_3ON	45	1·1340	1·1313
3	β-Methylhydroxylamin	CH_5ON	47		1·0003
4	Nitromethan	CH_3O_2N	61	1·1370	1·1354
5	Trichlornitromethan	CCl_3O_2N	164·5	1·6539	1·6511
6	Acetonitril	C_2H_3N	41	0·7828	0·7863
7	Acetaldoxim	C_2H_5ON	59	0·9660	0·9656
	„ (Eykman)	„	„		0·940
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		0·9645
8	β-Äthylhydroxylamin	C_2H_7ON	61		0·9079
9	Nitroäthan	$C_2H_5O_2N$	75	1·0515	1·0472
10	Äthylnitrat	$C_2H_5O_3N$	91	1·1065	1·1050
11	Äthylendiamin	$C_2H_8N_2$	60	0·8980	0·8919
12	Nitrosodimethylin	$C_2H_6ON_2$	74	1·0033	1·0049
13	Äthylendiaminhydrat	$C_2H_{10}ON_2$	78	0·9639	0·9634
14	Osotriazol	$C_2H_3N_3$	69	1·1914	1·1861
15	Propionitril	C_3H_5N	55	0·7818	0·7872
16	Milchsäurenitril	C_3H_5ON	71	0·9903	0·9919
17	Allylamin	C_3H_7N	57	0·7631	0·7613
18	Propylamin	C_3H_9N	59	0·7175	0·7209
19	Isopropylamin	C_3H_9N	59	0·6889	0·6935
20	Propyldichloramin	$C_3H_7Cl_2N$	128	1·1484	1·1454
21	Propionaldoxim (Eykman)	C_3H_7ON	73	0·9258	0·9298
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		0·9258
22	Nitropropan	$C_3H_7O_2N$	89	1·0124	1·0081
23	Propylnitrit (Löwenherz)	$C_3H_7O_2N$	89		0·8864
24	Propylnitrat „	$C_3H_7O_3N$	105		1·0580
25	Malonitril	$C_3H_2N_2$	66	1·0630	1·0488
26	Pyrrol	C_4H_5N	67	0·9481	0·9484
27	Butylamin, sekundär	$C_4H_{11}N$	73	0·7238	0·7271
28	Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	73	0·7329	0·7359
29	Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	73	0·7084	0·7108
30	Isobutyldichloramin	$C_4H_9Cl_2N$	142	1·0935	1·0895
31	Isobutyraldoxim	C_4H_9ON	87	0·9020	0·9015
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		0·8943
32	Methyläthylketoxim (Trapesonzjanz)	C_4H_9ON	87		0·9232
33	Isobutylnitrit	$C_4H_9O_2N$	103	0·8720	0·8699
34	Isobutylnitrat	$C_4H_9O_3N$	119	1·0145	1·0112
35	Äthylencyanid	$C_4H_4N_2$	80		0·9848
36	Diazoessigsaures Äthyl	$C_4H_6O_2N_2$	114	1·0828	1·0852
37	Nitrosodiäthylin	$C_4H_{10}ON_2$	102	0·9430	0·9431
38	Pyridin I, Sp. 114·5—115·5°, B. 753·2 mm	C_5H_5N	79	0·9818	0·9808
	„ II, Sp. 115—116, B. 750 mm	„	„	0·9800	0·9814
	„ III, Sp. 116—117, B. 750 mm	„	„	0·9793	0·9797

Tafel I.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	
t^0	Brechungsindices n bei der Temperatur t^0						№
	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	
23·5	1·43754	1·43801	1·44047	1·44323	1·44652	1·45137	1
22·7	1·44238	1·44292	1·44530	1·44989	1.45426	1·46085	2
20·0	1·41374	1·41415	1·41638	1·41888	1.42196	1·42639	3
21·6	1·37838	1·37884	1·38133	1·38414	1·38771	1·39305	4
22·8	1·45740	1·45793	1·46075	1·46393	1·46785	1·47377	5
16·5	1·34394	1·34427	1·34596	1·34779	1·35004	1·35333	6
20·4	1·42232	1·42290	1·42567	1·42879	1·43270	1·43834	7
47·0		1·41243			1·42221		
20·0		1·4240	1·4270		1·4340		
63·9	1·41358	1·41381	1·41519	1·41807		1·42463	8
24·3	1·38727	1·38768	1·39007	1·39267		1·40102	9
21·5	1·38215	1·38254	1·38484	1·38733		1·39511	10
26·1	1·45070	1·45113	1·45400	1·45703	1·46065	1·46624	11
18·4	1·43305	1·43368	1·43743	1·44159		1·45506	12
20·5	1·44685	1·44732	1·44997	1·45280	1·45630	1·46148	13
25·3	1·48127	1·48189	1·48544	1·48943	1·49432	1·50168	14
14·6	1·36681	1·36711	1·36888	1·37090		1·37679	15
18·4	1·40339	1·40374	1·40582	1·40796		1·41454	16
21·8	1·41594	1·41645	1·41943	1·42278	1.42686	1·43307	17
16·6	1·38755	1·38793	1·39006	1·39244	1·39532	1·39956	18
15·4	1·37453	1·37488	1·37698	1·37928		1·38620	19
23·0	1·44888	1·44940	1·45248	1·45583		1·46595	20
16·0		1·43099			1·44067		21
20·0		1·4258	1·4287		1·4357		
24·3	1·39746	1·39787	1·40027	1·40279		1.41104	22
20·0		1·3590	1·3613		1·3669		23
20·0		1·3948	1·3972		1·4029		24
34·2	1·41224	1·41259	1·41463	1·41691		1·42371	25
19·7	1·49840	1·49914	1·50347	1·50836	1·51450	1·52391	26
16·7	1·39242	1·39280	1·39501	1·39735		1·40453	27
17·0	1·39628	1·39664	1·39878	1·40117		1·40829	28
17·6	1·38475	1·38510	1·38730	1·38968	1·39264	1·39703	29
24·0	1·44497	1·44544	1·44843	1·45170	1.45577	1·46150[1]	30
20·5	1·42706	1·42752	1·43022	1·43327		1·44243	31
20·0		1·4268	1·4297		1·4367		
20·0		1·4399	1·4428		1·4497		32
22·1	1·36896	1·36932	1·37151	1·37398	1·37708	1·38196	33
23·3	1·39863	1·39904	1·40130	1·40386	1·40699	1·41171	34
63·1	1·41396	1·41432	1·41645	1·41863		1·42543	35
17·6	1·45370	1·45447	1·45876	1.46377	1·47017	1·47994[1]	36
19·9	1·43479	1·43535	1·43864	1·44233		1·45422	37
21·0	1·50376	1·50456	1·50919	1·51446	1·52118	1·53153	38
18·6	1·50483	1·50561	1·51026	1·51561		1·53264	
19·6	1·50436	1·50515	1·50983	1·51506		1·53213	

[1]) extrapoliert

	I.	II.	III.	IV.	V.
№			P	d_4^{20}	d_4^t
39	Dimethylisoxazol	C_5H_7ON	97	0·9835	0·9883
40	Cyanessigsaures Äthyl	$C_5H_7O_2N$	113	1·0634	1·0629
41	Piperidin	$C_5H_{11}N$	85	0·8615	0·8628
42	Isoamyldichloramin	$C_5H_{11}Cl_2N$	156	1·0330	1·0273
43	Isovaleraldoxim	$C_5H_{11}ON$	101	0·8918	0·8897
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		0·8934
44	Diäthylketoxim	$C_5H_{11}ON$	101	0·9124	0·9083
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		0·9141
45	Methylpropylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_5H_{11}ON$	101		0·9095
46	Nitroisopentan	$C_5H_{11}O_2N$	117	0·9605	0·9599
47	Isoamylnitrit	$C_5H_{11}O_2N$	117	0·8724	0·8717
48	Isoamylnitrat	$C_5H_{11}O_3N$	133	0·9978	0·9961
49	Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	87	0·7493	0·7514
50	Nitrosopiperidin	$C_5H_{10}ON_2$	114	1·0616	1·0631
51	Anilin	C_6H_7N	93		1·0216
52	α-Methylpyridin v. Ladenburg	C_6H_7N	93	0·9451	0·9484
	„ v. Stöhr	„	„	0·9463	0·9431
	„ v. Kahlbaum	„	„	0·9506	0·9509
53	β-Methylpyridin	C_6H_7N	93	0·9579	0·9539
54	*m*-Chloranilin	C_6H_6ClN	127·5	1·2149	0·2142
55	*m*-Bromanilin	C_6H_6BrN	172	1·5797	1·5793
56	Nitrobenzol	$C_6H_5O_2N$	123		1·2039
57	Kapronitril	$C_6H_{11}N$	97	0·8012	0·8069
58	ν-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	99	0·8200	0·8184
59	α-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	99	0·8472	0·8436
60	β-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	99	0·8489	0·8446
61	Mesithyloxim	$C_6H_{11}ON$	113	0·9427	0·9417
62	β-Aminokrotonsaures Äthyl	$C_6H_{11}O_2N$	129	1·0220	1·0200
63	Methylbutylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_6H_{13}ON$	115		0·8971
64	Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	101		0·7277
65	Dipropylamin	$C_6H_{15}N$	101	0·7379	0·7384
66	Phenylhydrazin	$C_6H_8N_2$	108	1·0981	1·0978
67	2-, 5-Dimethylpyrazin	$C_6H_8N_2$	108	0·9892	0·9856
68	Diazobenzolimid	$C_6H_5N_3$	119	1·0801	1·0776
69	Benzonitril	C_7H_5N	103	1·0058	1·0003
70	Phenylisocyanat	C_7H_5ON	119	1·0952	1·0956
71	α-Benzaldoxim	C_7H_7ON	121	1·0833	1·0819
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		1·1111
72	o-Nitrotoluol	$C_7H_7O_2N$	137	1·1629	1·1625
73	Benzylamin	C_7H_9N	107	0·9822	0·9827
74	*o*-Toluidin	C_7H_9N	107		0·9986
75	*m*-Toluidin	C_7H_9N	107	0·9986	0·9962
76	*p*-Toluidin	C_7H_9N	107		0·9538
77	Methylanilin	C_7H_9N	107	0·9863	0·9851
78	β-Äthylpyridin	C_7H_9N	107	0·9426	0·9401
79	ν-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	113	0·8249	0·8260
80	β-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	113	0·8597	0·8565
81	ν-Dimethylpiperylamin	$C_7H_{15}N$	113	0·7577	0·7585
82	Dipropylketoxim	$C_7H_{15}ON$	129	0·8918	0·8877
	„ (Trapesonzjanz)	„	„		0·8924
83	Methylisoamylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_7H_{15}ON$	129		0·8881
84	Nitrosomethylanilin	$C_7H_8ON_2$	136	1·1240	1·1213

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	
	Brechungsindices *n* bei der Temperatur t^0.						
t^0	*Li*	H_α	*Na*	*Tl*	H_β	H_γ	№
15·2	1·44054	1·44111	1·44393	1·44722	1·45127	1·45737	39
20·5	1·41546	1·41584	1·41793	1·42028	1·42312	1·42730	40
18·7	1·45050	1·45097	1·45350	1·45634	1·45989	1·46512	41
25·7	1·44064	1·44110	1·44381	1·44694		1·45611	42
22·1	1·43338	1·43382	1·43645	1·43941		1·44830	43
20·0		1·4339	1·4367		1·4434		
24·1	1·44033	1·44080	1·44350	1·44646		1·45550	44
20·0		1·4426	1·4454		1·4520		
20·0		1·4426	1·4450		1·4520		45
20·6	1·41530	1·41570	1·41806	1·42071		1·42908	46
20·7	1·38448	1·38486	1·38708	1·38955		1·39761	47
21·7	1·40948	1·40987	1·41219	1·41473		1·42261	48
17·9	1·40702	1·40739	1·40959	1·41198		1·41920	49
18·5	1·48874	1·48940	1·49328	1·49760		1·51197	50
20·0		1·57948	1·58629		1·60434	1·62074	51
16·7	1·49763	1·49844	1·50293	1·50801	1·51444	1·52441	52
23·2	1·49428	1·49504	1·49952	1·50453		1·52052	
16·7	1·49906	1·49981	1·50426	1·50944		1·52584	
24·0	1·49884	1·49963	1·50432	1·50919		1·52571	53
20·7	1·58639	1·58753	1·59424	1·60194		1·62794	54
20·4	1·61754	1·61900	1·62604	1·63450	1·64550	1·66286	55
20·0		1·54593	1·55291		1·57124		56
14·3	1·40612	1·40647	1·40851	1·41074		1·41739	57
21·6	1·43471	1·43516	1·43779	1·44063		1·44951	58
23·6	1·44340	1·44384	1·44639	1·44911		1·45769	59
24·3	1·44338	1·44380	1·44627	1·44906		1·45760	60
21·0	1·48567	1·48655	1·49083	1·49583	1·50219	1·51209	61
22·0	1·49202	1·49309	1·49882	1·50559	1·51453	1·52940	62
20·0		1·4436	1·4464		1·4530		63
20·0		1·39804	1·40032		1·40613	1·41092	64
19·5	1·40205	1·40242	1·40455	1·40706		1·41453	65
20·3	1·59993	1·60118	1·60813	1·61630	1·62673	1·64368	66
23·6	1·49380	1·49457	1·49921	1·50492	1·51202	1·52372	67
22·5	1·55641	1·55760	1·56421	1·57189	1·58181	1·59757 [1]	68
25·5	1·51943	1·52035	1·52570	1·53175	1·53942	1·55144	69
19·6	1·53042	1·53139	1·53684	1·54303	1·55082	1·56303	70
21·4	1·55576	1·55691	1·56366	1·57156	1·58160	1·59812	71
20·0		1·5827	1·5908		1·6104		
20·4	1·53997	1·54104	1·54739	1·55477		1·57933	72
19·5	1·53828	1·53918	1·54406	1·54967	1·55670	1·56753	73
20·0		1·56650	1·57276		1·58945	1·60425	74
22·4	1·56366	1·56473	1·57106	1·57842		1·60267	75
59·1	1·54606	1·54710	1·55324	1·56023		1·58351	76
21·2	1·56227	1·56348	1·57021	1·57806	1·58823	1·60322	77
22·5	1·49710	1·49783	1·50214	1·50689		1·52217	78
18·9	1·44145	1·44192	1·44450	1·44746	1·45103	1·45647	79
23·2	1·45015	1·45058	1·45310	1·45591		1·46449	80
19·2	1·41885	1·41940	1·42203	1·42513	1·42890	1·43466	81
24·1	1·44410	1·44456	1·44724	1·45018		1·45914	82
20·0		1·4447	1·4475		1·4541		
20·0		1·4420	1·4448		1·4514		83
22·7	1·56702	1·56832	1·57602	1·58514		1·61585	84

[1]) extrapoliert.

	I.	II.	III.	IV.	V.
№			P	d^{20}_{4}	d^{t}_{4}
85	*as*-Methylphenylhydrazin	$C_7H_{10}N_2$	122	1·0400	1·0384
86	Dipropylkarbimid	$C_7H_{14}N_2$	126	0·8411	0·8381
87	Dipropylcyanamid	$C_7H_{14}N_2$	126	0·8616	0·8572
88	Benzylcyanid	C_8H_7N	117	1·0178	1·0176
89	*o*-Tolunitril	C_8H_7N	117	0·9927	0·9896
90	Äthylanilin	$C_8H_{11}N$	121	0·9623	0·9620
91	Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	121		0·9575
92	*m*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	121	0·9773	0·9783
93	*p*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	121	0·9803	0·9790
94	Koniin, natürliches, I	$C_8H_{17}N$	127	0·8449	0·8430
	,, ,, II	$C_8H_{17}N$	,,	0·8501	0·8483
95	Methylhexylketoxim	$C_8H_{17}ON$	143	0·8853	0·8845
	,, (Trapesonzjanz)	$C_8H_{17}ON$	,,		0·8858
96	Önanthaldoxim-Methyläther	$C_8H_{17}ON$	143	0·8378	0·8384
97	Diisobutylamin	$C_8H_{19}N$	129	0·7446	0·7450
98	2-, 5-, 3-Dimethyläthylpyrazin	$C_8H_{12}N_2$	136	0·9697	0·9657
99	Nitrosodiisobutylin	$C_8H_{18}ON_2$	158	0·8927	0·8915
100	Chinolin, synthetisch	C_9H_7N	129	1·0944	1·0895
101	Isochinolin, aus Theeröl	C_9H_7N	129	1·1025	1·0974
102	*α*-Chlorchinolin	C_9H_6ClN	163·5	1·2510	1·2464
103	*μ*-Phenyloxazolin	C_9H_9ON	147	1·1257	1·1223
104	Tetrahydrochinolin, synthetisch	$C_9H_{11}N$	133	1·0585	1·0546
105	Tetrahydroisochinolin	$C_9H_{11}N$	133	1·0673	1·0642
106	Hydromethylketol	$C_9H_{11}N$	133	1·0231	1·0197
107	*α*-Benzaldoximäthyläther	$C_9H_{11}ON$	149	0·9935	0·9918
108	Dimethyl *o*-Toluidin	$C_9H_{13}N$	135	0·9283	0·9250
109	Dimethyl *p*-Toluidin	$C_9H_{13}N$	135	0·9368	0·9366
110	Homokoniin (*α*-Isobutylpiperidin)	$C_9H_{19}N$	141	0·8527	0·8510
111	Tripropylamin	$C_9H_{21}N$	143	0·7567	0·7573
112	*α*-Methylchinolin (Chinaldin)	$C_{10}H_9N$	143	1·0590	1·0536
113	*β*-Methyl-*μ*-Phenyloxazolin	$C_{10}H_{11}ON$	161	1·0733	1·0704
114	*ac*-Tetrahydro-*β*-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}N$	147	1·0317	1·0295
115	*ar*-Tetrahydro-*α*-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}N$	147	1·0573	1·0542
116	Methylphenylketoximäthyläther	$C_{10}H_{13}ON$	163		0·9997
117	Kampholennitril [(Trapesonzjanz)]	$C_{10}H_{15}N$	149	0·9096	0·9113
118	Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$	149	0·9348	0·9325
119	Kamphylamin	$C_{10}H_{19}N$	153	0·8714	0·8736
120	Diisoamylamin	$C_{10}H_{23}N$	157	0·7683	0·7672
121	Nikotin, I	$C_{10}H_{14}N_2$	162	1·0145	1·0121
	,, II (Trapesonzjanz)	,,	,,	1·0108 [1]	1·0117
122	Metanikotin	$C_{10}H_{14}N_2$	162	1·0015 [2]	1·0017
123	Kampheroximmethyläther	$C_{11}H_{19}ON$	181	0·9603	0·9578
124	1-Phenyl-, 2-, 4-Dimethylpyrazol	$C_{11}H_{12}N_2$	172	1·0566	1·0573
125	Diisoamylcyanamid	$C_{11}H_{22}N_2$	182	0·8498	0·8461
126	Kampheroximäthyläther	$C_{12}H_{21}ON$	195	0·9443	0·9473
127	Triisobutylamin	$C_{12}H_{27}N$	185	0·7684	0·7711
128	Azoxybenzol	$C_{12}H_{10}ON_2$	198	1·1650	1·1590
129	*ν*-Äthylendipiperidin	$C_{12}H_{24}N_2$	196	0·9190	0·9212
130	Methyldiphenylamin	$C_{13}H_{13}N$	183		1·0476
131	Dibenzylamin	$C_{14}H_{15}N$	197	1·0272	1·0256
132	Diamylanilin	$C_{16}H_{27}N$	233	0·8942	0·8893

[1]) Gemessen. [2]) Interpoliert aus Nikotin.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	
	Brechungsindices n bei der Temperatur t^0.						
t^0	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	№
21·6	1·57441	1·57561	1·58235	1·59023	1·60043	1·61701	85
23·0	1·44202	1·44253	1·44541	1·44859	1·45244	1·45830	86
24·4	1·42710	1·42744	1·42979	1·43233	1·43537	1·44006	87
20·2	1·51902	1·51977	1·52422	1·52921		1·54552	88
23·1	1·52112	1·52200	1·52720	1·53310		1·55228	89
20·3	1·54834	1·54939	1·55558	1·56278		1·58631	90
20·0		1·55203	1·55873		1·57658	1·59332	91
19·6	1·55368	1·55472	1·56066	1·56749	1·57616	1·59018	92
21·3	1·55230	1·55329	1·55914	1·56582		1·58803	93
21·9	1·44825	1·44867	1·45119	1·45393		1·46239	94
21·8	1·44955	1·44999	1·45254	1·45542		1·46416	
20·8	1·44854	1·44899	1·45166	1·45454		1·46339	95
20·0		1·4485	1·4511		1·4574		
19·4	1·42152	1·42192	1·42431	1·42725		1·43578	96
19·6	1·40674	1·40712	1·40934	1·41174		1·41919	97
24·0	1·49606	1·49683	1·50136	1.50655		1·52429	98
21·2	1·44037	1·44094	1·44387	1·44725	1·45147	1·45810	99
24·9	1·61470	1·61610	1·62450	1·63430	1·64702	1·66790	100
25·1	1·61274	1·61411	1·62233	1·63190	1·64430	1·66476	101
24·6	1·62445	1·62586	1·63417	1·64393	1·65650	1·67721 [1]	102
23·4	1·55875	1·55975	1·56554	1·57213	1·58074	1·59429	103
23·9	1·58563	1·58675	1·59331	1·60098	1·61093	1·62721	104
23·1	1·57323	1·57418	1·57982	1·58624		1·60681	105
23·4	1·56162	1·56264	1·56868	1·57573		1·59979	106
21·7	1·52777	1·52880	1·53498	1·54209	1·55126	1·56628	107
23·3	1·51847	1·51932	1·52437	1·53013		1·54841	108
20·2	1·53955	1·54061	1·54686	1·55418		1·57784	109
21·7	1·45230	1·45274	1·45534	1·45813	1·46158	1·46681	110
19·4	1·41474	1·41515	1·41756	1·42010		1·42814	111
25·4	1·59982	1·60116	1·60909	1·61821	1·63025	1·65024	112
22·9	1·53975	1·54065	1·54598	1·55207		1·57247	113
22·2	1·55490	1·55570	1·56039	1·56569		1·58354	114
23·1	1·58287	1·58385	1·58964	1·59623		1·61805	115
20·0		1·5216	1·5298		1·5497		116
18·3	1·46433	1·46476	1·46755	1·47056	1·47424	1·47984	117
22·3	1·53408	1·53509	1·54105	1·54796		1·57077	118
17·8	1·46942	1·46992	1·47284	1·47590		1·48555	119
21·1	1·42020	1·42059	1·42289	1·42541		1·43317	120
22·4	1·51910	1·51980	1·52392	1·52867		1·54387	121
18·8	1·52362	1·52435	1·52862	1·53339	1·53933	1·54855	
19·7	1·54814	1·54906	1·55509	1·56187	1·57059	1·58475	122
22·5	1·47616	1·47665	1·47949	1·48259	1·48639	1·49216	123
19·3	1·56689	1·56801	1·57384	1·58083	1·58961	1·60360	124
23·7	1·43652	1·43691	1·43915	1·44171		1·44938	125
17·0	1·47527	1·47574	1·47853	1·48168		1·49122	126
17·3	1·42239	1·42280	1·42519	1·42772		1·43571	127
26·0	1·64881	1·65103	1·66438		absorbiert		128
17·8	1·48525	1·48570	1·48869	1·49199	1·49603	1·50219	129
20·0		1·61074	1·61928		1·64220	absorbiert	130
21·6	1·56789	1·56885	1·57432	1·58044	1·58817	1·60017	131
24·9	1·50291	1·50368	1·50826	1·51349		1·53074	132

[1] Extrapoliert.

Tafel II.

№	I.	II.
1	Hydroxylamin	H_3ON
2	Formamid	CH_3ON
3	β-Methylhydroxylamin	CH_5ON
4	Nitromethan	CH_3O_2N
5	Trichlornitromethan (Chlorpikrin)	CCl_3O_2N
6	Acetonitril	C_2H_3N
7	Acetaldoxim	C_2H_5ON
	„ (Eykman)	„
	„ (Trapesonzjanz)	„
8	β-Äthylhydroxylamin	C_2H_7ON
9	Nitroäthan	$C_2H_5O_2N$
10	Äthylnitrat	$C_2H_5O_3N$
11	Äthylendiamin	$C_2H_8N_2$
12	Nitrosodimethylin	$C_2H_6ON_2$
13	Äthylendiaminhydrat	$C_2H_{10}ON_2$
14	Osotriazol	$C_2H_3N_3$
15	Propionitril	C_3H_5N
16	Milchsäurenitril	C_3H_5ON
17	Allylamin	C_3H_7N
18	Propylamin	C_3H_9N
19	Isopropylamin	C_3H_9N
20	Propyldichloramin	$C_3H_7Cl_2N$
21	Propionaldoxim (Eykman)	C_3H_7ON
	„ (Trapesonzjanz)	„
22	Nitropropan	$C_3H_7O_2N$
23	Propylnitrit (Löwenherz)	$C_3H_7O_2N$
24	Propylnitrat (Löwenherz)	$C_3H_7O_3N$
25	Malonitril (Methylencyanid)	$C_3H_2N_2$
26	Pyrrol	C_4H_5N
27	Butylamin, sekundär	$C_4H_{11}N$
28	Isobutylamin	$C_4H_{11}N$
29	Diäthylamin	$C_4H_{11}N$
30	Isobutyldichloramin	$C_4H_9Cl_2N$
31	Isobutyraldoxim	C_4H_9ON
	„ (Trapesonzjanz)	„
32	Methyläthylketoxim (Trapesonzjanz)	C_4H_9ON
33	Isobutylnitrit	$C_4H_9O_2N$
34	Isobutylnitrat	$C_4H_9O_3N$
35	Äthylencyanid	$C_4H_4N_2$
36	Diazoessigsaures Äthyl	$C_4H_6O_2N_2$
37	Nitrosodiäthylin	$C_4H_{10}ON_2$
38	Pyridin I, Sp. 114·5—115·5°, B. 753·2 mm	C_5H_5N
	„ II, Sp. 115 —116 , B. 750 mm	„
	„ III, Sp. 116 —117 , B. 750 mm	„
39	Dimethylisoxazol	C_5H_7ON
40	Cyanessigsaures Äthyl	$C_5H_7O_2N$
41	Piperidin	$C_5H_{11}N$
42	Isoamyldichloramin	$C_5H_{11}Cl_2N$
43	Isovaleraldoxim	$C_5H_{11}ON$
	„ (Trapesonzjanz)	„

Tafel II.

III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
t^0	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d_4^t} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			№
	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
23·5	0·2180	0·2190	0·0057	7.193	7·228	0·190	1
22·7	0·2343	0·2354	0·0082	10·54	10·59	0·37	2
20·0	0·2499	0·2511	0·0064	11·74	11·80	0·31	3
21·6	0·2035	0·2046	0·0067	12·41	12·48	0·41	4
22·8	0·1652	0·1661	0·0049	27·18	27·33	0·81	5
16·5	0·2696	0·2708	0·0064	11·05	11·10	0·27	6
20·4	0·2637	0·2652	0·0083	15·56	15·64	0·49	7
47·0				15·63			
20·0	0·2646			15·61	15·71		
63·9	0·2751	0·2759	0·0063	16·78	16·83	0·39	8
24·3	0·2252	0·2264	0·0068	16·89	16·98	0·51	9
21·5	0·2109	0·2120	0·0061	19·19	19·29	0·56	10
26·1	0·3020	0·3036	0·0087	18·12	18·22	0·52	11
18·4	0·2590	0·2609	0·0110	19·16	19·31	0·82	12
20·5	0·2775	0·2789	0·0076	21·65	21·76	0·59	13
25·3	0·2403	0·2418	0·0084	16·58	16·69	0·58	14
14·6	0·2853	0·2865	0·0067	15·69	15·76	0·37	15
18·4	0·2464	0·2475	0·0058	17·50	17·57	0·41	16
21·8	0·3299	0·3320	0·0120	18·81	18·92	0·68	17
16·6	0·3273	0·3289	0·0086	19·31	19·40	0·51	18
15·4	0·3300	0·3317	0·0089	19·47	19·57	0·52	19
23·0	0·2344	0·2357	0·0074	30·00	30·18	0·95	20
16·0				20·32			21
20·0	0·2766			20·19	20·32		
24·3	0·2393	0·2406	0·0070	21·30	21·42	0·62	22
20·0	0·2484			22·10	22·23		23
20·0	0·2265			23·78	23·91		24
34·2	0·2375	0·2386	0·0056	15·68	15·75	0·37	25
19·7	0·3097	0·3119	0·0129	20·75	20·90	0·86	26
16·7	0·3281	0·3297	0·0086	23·95	24·07	0·63	27
17·0	0·3270	0·3285	0·0084	23·87	23·98	0·62	28
17·6	0·3298	0·3314	0·0090	24·07	24·20	0·66	29
24·0	0·2445	0·2459	0·0076	34·72	34·92	1·08	30
20·5	0·2851	0·2867	0·0087	24·80	24·94	0·76	31
20·0	0·2870			24·97	25·12		
20·0	0·2854			24·83	24·97		32
22·1	0·2596	0·2610	0·0079	26·74	26·88	0·81	33
23·3	0·2392	0·2404	0·0067	28·47	28·61	0·79	34
63·1	0·2539	0·2551	0·0060	20·31	20·40	0·48	35
17·6	0·2498	0·2518	0·0119	28·47	28·71	1·37	36
19·9	0·2769	0·2787	0·0104	28·24	28·43	1·06	37
21·0	0·3022	0·3045	0·0135	23·87	24·06	1·07	38
18·6	0·3025	0·3049	0·0136	23·90	24·09	1·07	
19·6	0·3028	0·3052	0·0136	23·92	24·11	1·07	
15·2	0·2673	0·2687	0·0085	25·92	26·07	0·83	39
20·5	0·2360	0·2371	0·0057	26·67	26·79	0·64	40
18·7	0·3121	0·3136	0·0084	26·52	26·65	0·72	41
25·7	0·2571	0·2585	0·0076	40·11	40·32	1·18	42
22·1	0·2926	0·2941	0·0085	29·55	29·71	0·86	43
20·0	0·2914			29·43	29·60		

№	I.	II.
44	Diäthylketoxim	$C_5H_{11}ON$
	„ (Trapesonzjanz)	„
45	Methylpropylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_5H_{11}ON$
46	Nitroisopentan	$C_5H_{11}O_2N$
47	Isoamylnitrit	$C_5H_{11}O_2N$
48	Isoamylnitrat	$C_5H_{11}O_3N$
49	Isoamylamin	$C_5H_{13}N$
50	Nitrosopiperidin	$C_5H_{10}ON_2$
51	Anilin	C_6H_7N
52	α-Methylpyridin (Pikolin) von Ladenburg, Sp. 127·5—128·5°	C_6H_7N
	α-Methylpyridin (Pikolin) von Stöhr, Sp. 128°	„
	α-Methylpyridin (Pikolin) von Kahlbaum, Sp. 128—131°	„
53	β-Methylpyridin	C_6H_7N
54	*m*-Chloranilin	C_6H_6ClN
55	*m*-Bromanilin	C_6H_6BrN
56	Nitrobenzol	$C_6H_5O_2N$
57	Kapronitril	$C_6H_{11}N$
58	ν-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$
59	α-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$
60	β-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$
61	Mesityloxim	$C_6H_{11}ON$
62	β-Aminokrotonsaures Äthyl	$C_6H_{11}O_2N$
63	Methylbutylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_6H_{13}ON$
64	Triäthylamin	$C_6H_{15}N$
65	Dipropylamin	$C_6H_{15}N$
66	Phenylhydrazin	$C_6H_8N_2$
67	2-, 5-Dimethylpyrazin	$C_6H_8N_2$
68	Diazobenzolimid	$C_6H_5N_3$
69	Benzonitril	C_7H_5N
70	Phenylisocyanat	C_7H_5ON
71	α-Benzaldoxim	C_7H_7ON
	„ (Trapesonzjanz)	„
72	*o*-Nitrotoluol	$C_7H_7O_2N$
73	Benzylamin	C_7H_9N
74	*o*-Toluidin	C_7H_9N
75	*m*-Toluidin	C_7H_9N
76	*p*-Toluidin	C_7H_9N
77	Methylanilin	C_7H_9N
78	β-Äthylpyridin	C_7H_9N
79	ν-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$
80	β-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$
81	ν-Dimethylpiperylamin (Dimethylpiperidin)	$C_7H_{15}N$
82	Dipropylketoxim	$C_7H_{15}ON$
	„ (Trapesonzjanz)	„
83	Methylisoamylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_7H_{15}ON$
84	Nitrosomethylanilin	$C_7H_8ON_2$
85	*as*-Methylphenylhydrazin	$C_7H_{10}N_2$
86	Dipropylkarbimid	$C_7H_{14}N_2$
87	Dipropylcyanamid	$C_7H_{14}N_2$
88	Benzylcyanid	C_8H_7N
89	*o*-Tolunitril	C_8H_7N

III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
t^0	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d_4^t} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			№
	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{M}_\alpha$	
24·1	0·2906	0·2922	0·0084	29·35	29·51	0·85	44
20·0	0·2898			29·27	29·43		
20·0	0·2913			29·42	29·56		45
20·6	0·2613	0·2626	0·0073	30·57	30·72	0·86	46
20·7	0·2688	0·2701	0·0078	31·44	31·61	0·93	47
21·7	0·2487	0·2499	0·0067	33·07	33·24	0·90	48
17·9	0·3279	0·3294	0·0083	28·53	28·66	0·72	49
18·5	0·2717	0·2735	0·0106	30·97	31·18	1·21	50
20·0	0·3255	0·3286	0·0187	30·27	30·56	1·74	51
16·7	0·3093	0·3117	0·0135	28·77	28·99	1·25	52
23·2	0·3092	0·3116	0·0134	28·76	28·98	1·24	
16·7	0·3092	0·3115	0·0135	28·75	28·97	1·26	
24·0	0·3081	0·3106	0·0135	28·66	28·88	1·25	53
20·7	0·2770	0·2796	0·0153	35·32	35·64	1·94	54
20·4	0·2221	0·2242	0·0125	38·21	38·55	2.13	55
20·0	0·2630	0·2658		32·35	32·69		56
14·3	0·3047	0·3061	0·0072	29·56	29·69	0·69	57
21·6	0·3189	0·3206	0·0092	31·58	31·74	0·90	58
23·6	0·3148	0·3163	0·0085	31·16	31·32	0·84	59
24·3	0·3144	0·3159	0·0084	31·12	31·27	0·84	60
21·0	0·3052	0·3075	0·0135	34·49	34·74	1·52	61
22·0	0·2854	0·2878	0·0172	36·81	37·12	2·22	62
20·0	0·2959			34·03	34·21		63
20·0	0·3317	0·3334	0·0095	33·50	33·67	0·96	64
19·5	0·3301	0·3316	0·0087	33·34	33·49	0·88	65
20·3	0·3121	0·3150	0·0176	33·71	34·02	1·90	66
23·6	0·2957	0·2980	0·0146	31·93	32·19	1·58	67
22·5	0·2990	0·3019	0·0174	35·58	35·93	2·08	68
25·5	0·3041	0·3067	0·0151	31·32	31·59	1·56	69
19·6	0·2826	0·2850	0·0139	33·62	33·91	1·66	70
21·4	0·2975	0·3005	0·0179	36·00	36·36	2·16	71
20·0	0·3007			36·38	36·79		
20·4	0·2703	0·2730	0·0157	37·03	37·39	2·15	72
19·5	0·3189	0·3213	0·0138	34·12	34·38	1·48	73
20·0	0·3269	0·3299	0·0177	34·98	35·30	1·89	74
22·4	0·3268	0·3299	0·0178	34·97	35·29	1·91	75
59·1	0·3325	0·3356	0·0181	35·58	35·91	1·94	76
21·2	0·3299	0·3332	0·0189	35·30	35·65	2·02	77
22·5	0·3117	0·3140	0·0128	33·35	33·60	1·37	78
18·9	0·3203	0·3219	0·0091	36·19	36·38	1·03	79
23·2	0·3141	0·3156	0·0084	35·50	35·67	0·94	80
19·2	0·3332	0·3350	0·0106	37·65	37·86	1·20	81
24·1	0·2996	0·3011	0·0084	38·64	38·84	1·10	82
20·0	0·2981			38·45	38·66		
20·0	0·2979			38·43	38·65		83
22·7	0·2919	0·2952	0·0197	39·70	40·15	2·68	84
21·6	0·3185	0·3216	0·0185	38·86	39·23	2·25	85
23·0	0·3160	0·3178	0·0098	39·82	40·04	1·23	86
24·4	0·2998	0·3012	0·0077	37·77	37·95	0·97	87
20·2	0·2986	0·3008	0·0123	34·94	35·19	1·44	88
23·1	0·3082	0·3108	0·0148	36·06	36·36	1·73	89

№	I.	II.
90	Äthylanilin	$C_8H_{11}N$
91	Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$
92	*m*-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$)	$C_8H_{11}N$
93	*p*-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:4:2$)	$C_8H_{11}N$
94	Koniin, natürliches, I	$C_8H_{17}N$
	„ „ II	„
95	Methylhexylketoxim	$C_8H_{17}ON$
	„ (Trapesonzjanz)	„
96	Önanthaldoxim-Methyläther	$C_8H_{17}ON$
97	Diisobutylamin	$C_8H_{19}N$
98	2-, 5-, 3-Dimethylpyrazin	$C_8H_{12}N_2$
99	Nitrosodiisobutylin	$C_8H_{18}ON_2$
100	Chinolin, synthetisch	C_9H_7N
101	Isochinolin, aus Theröl	C_9H_7N
102	α-Chlorchinolin	C_9H_6ClN
103	μ-Phenyloxazolin	C_9H_9ON
104	Tetrahydrochinolin, synthetisch	$C_9H_{11}N$
105	Tetrahydroisochinolin	$C_9H_{11}N$
106	Hydromethylketol (Pr. 2 Dihydromethylindol)	$C_9H_{11}N$
107	α-Benzaldoximäthyläther	$C_9H_{11}ON$
108	Dimethyl-*o*-Toluidin	$C_9H_{13}N$
109	Dimethyl-*p*-Toluidin	$C_9H_{13}N$
110	Homokoniin (α-Isobutylpiperidin)	$C_9H_{19}N$
111	Tripropylamin	$C_9H_{21}N$
112	α-Methylchinolin (Chinaldin)	$C_{10}H_9N$
113	β-Methyl-μ-Phenyloxazolin	$C_{10}H_{11}ON$
114	ac. Tetrahydro-β-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}N$
115	ar. Tetrahydro-α-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}N$
116	Methylphenylketoximäthyläther (Trapesonzjanz)	$C_{10}H_{13}ON$
117	Kampholennitril	$C_{10}H_{15}N$
118	Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$
119	Kamphylamin	$C_{10}H_{19}N$
120	Diisoamylamin	$C_{10}H_{23}N$
121	Nikotin, I	$C_{10}H_{14}N_2$
	„ II	„
122	Metanikotin	$C_{10}H_{14}N_2$
123	Kampheroximmethyläther	$C_{11}H_{19}ON$
124	1-Phenyl-2-4-Dimethylpyrazol	$C_{11}H_{12}N_2$
125	Diisoamylcyanamid	$C_{11}H_{22}N_2$
126	Kampheroximäthyläther	$C_{12}H_{21}ON$
127	Triisobutylamin	$C_{12}H_{27}N$
128	Azoxybenzol	$C_{12}H_{10}ON_2$
129	ν-Äthylendipiperidin	$C_{12}H_{24}N_2$
130	Methyldiphenylamin	$C_{13}H_{13}N$
131	Dibenzylamin	$C_{14}H_{15}N$
132	Diamylanilin	$C_{16}H_{27}N$

Die aus dem vorstehend angeführten Beobachtungsmaterial ab-
Gegenstand der Erörterung bilden.

Heidelberg, im Januar 1895.

III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d_4^t} = \mathfrak{R}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			
t^0	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\alpha - \mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{M}_\gamma$	№
20·3	0·3308	0·3339	0·0182	40·03	40·41	2·20	90
20·0	0·3337	0·3371	0·0203	40·38	40·79	2·46	91
19·6	0·3279	0·3308	0·0172	39·68	40·03	2·07	92
21·3	0·3270	0·3299	0·0168	39·57	39·91	2·03	93
21·9	0·3180	0·3195	0·0084	40·38	40·58	1·07	94
21·8	0·3168	0·3183	0·0086	40·23	40·43	1·09	
20·8	0·3032	0·3048	0·0084	43·36	43·59	1·20	95
20·0	0·3025			43·26	43·48		
19·4	0·3030	0·3045	0·0087	43·34	43·55	1·24	96
19·6	0·3305	0·3321	0·0086	42·63	42·84	1·11	97
24·0	0·3036	0·3053	0·0134	41·29	41·52	1·82	98
21·2	0·2962	0·2979	0·0099	46·80	47·07	1·57	99
24·9	0·3208	0·3243	0·0212	41·38	41·83	2·74	100
25·1	0·3176	0·3210	0·0207	40·98	41·42	2·67	101
24·6	0·2839	0·2869	0·0183	46·42	46·91	2·98	102
23·4	0·2880	0·2905	0·0145	42·34	42·70	2·12	103
23·9	0·3186	0·3215	0·0176	42·37	42·75	2·34	104
23·1	0·3102	0·3127	0·0142	41·25	41·58	1·90	105
23·4	0·3183	0·3211	0·0171	42·34	42·71	2·27	106
21·7	0·3109	0·3139	0·0181	46·32	46·77	2·71	107
23·3	0·3283	0·3310	0·0153	44·32	44·68	2·06	108
20·2	0·3353	0·3385	0·0190	45·27	45·70	2·55	109
21·7	0·3175	0·3190	0·0085	44·76	44·98	1·20	110
19·4	0·3308	0·3324	0·0090	47·30	47·51	1·29	111
25·4	0·3252	0·3287	0·0211	46·50	47·00	3·02	112
22·9	0·2934	0·2958	0·0142	47·24	47·63	2·29	113
22·2	0·3121	0·3143	0·0128	45·88	46·20	1·88	114
23·1	0·3174	0·3200	0·0150	46·66	47·04	2·20	115
20·0	0·3049			49·69	50·35		116
18·3	0·3032	0·3048	0·0084	45·18	45·41	1·26	117
22·3	0·3339	0·3370	0·0183	49·75	50·21	2·74	118
17·8	0·3193	0·3210	0·0091	48·86	49·12	1·38	119
21·1	0·3302	0·3318	0·0087	51·85	52·10	1·35	120
22·4	0·3003	0·3023	0·0115	48·65	48·97	1·87	121
18·8	0·3026	0·3047	0·0116	49·02	49·36	1·88	
19·7	0·3176	0·3205	0·0169	51·45	51·92	2·73	122
22·5	0·2948	0·2963	0·0082	53·36	53·64	1·48	123
19·3	0·3095	0·3120	0·0156	53·23	53·67	2·69	124
23·7	0·3096	0·3110	0·0076	56·34	56·60	1·40	125
17·0	0·2976	0·2991	0·0082	58·03	58·32	1·61	126
17·3	0·3301	0·3317	0·0088	61·07	61·37	1·62	127
26·0	0·3151	0·3202		62·39	63·40		128
17·8	0·3115	0·3131	0·0090	61·05	61·37	1·76	129
20·0	0·3313	0·3350		60·62	61·31		130
21·6	0·3194	0·3219	0·0142	62·92	63·41	2·81	131
24·9	0·3328	0·3353	0·0149	77·54	78·14	3·49	132

leitbaren Schlussfolgerungen sollen in den folgenden Abhandlungen den

Spektrochemie des Stickstoffs. II.

Von

J. W. Brühl.

Isomerie.

Die spektrochemischen Erscheinungen der stickstoffhaltigen Körper haben sich noch verwickelter herausgestellt, als dies von vornherein zu erwarten war. Um sich hier zu orientieren und die Forschung in die geeigneten Wege zu leiten, schien zunächst ein umfassendes Studium der gerade hier so mannigfaltigen Isomerieverhältnisse geboten. Ich habe mich daher diesem Gegenstande zuerst zugewandt und lege im folgenden die Ergebnisse der Untersuchung an 58 isomeren Stickstoffverbindungen vor.

Die nachstehende Tabelle I. enthält in Spalte III den Siedepunkt des betreffenden Körpers[1]), in Spalte IV die Dichte bei 20°, in V die Temperatur t^0 für Brechungsindex, spezifisches und molekulares Refraktions- und Dispersionsvermögen. Der Brechungsindex in Kolumne VI ist wie die Dichte auf vier Dezimalen abgerundet, welche frei von Messungsfehlern sind[2]). Die spezifische Refraktion $\mathfrak{R} = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ und die molekulare $\mathfrak{M} = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ ist hier, ebenso wie der Brechungsindex n, nur in Bezug auf die rote Wasserstofflinie α angeführt. Denn die Resultate bleiben die nämlichen in Bezug auf benachbarte Farben, zum Beispiel Natriumlicht. — Die Nummern rechts und links der Tabelle sind dieselben, unter welchen die betreffenden Substanzen in den grossen Tafeln der ersten Abhandlung eingereiht sind (s. S. 228—231).

---

[1]) In der Regel für gewöhnlichen Luftdruck, in einigen, angegebenen Fällen für verminderten Druck. Im Falle der Siedepunkt unter Luftdruck von mir selbst nicht bestimmt wurde, ist die betreffende Zahl der Litteratur entlehnt. Die Zahlen sind, dem vorliegenden Zwecke entsprechend, abgerundet.

[2]) Diese erreichen bei meinen Beobachtungen erst die fünfte Dezimale (Lieb. Ann. **200**, 165 (1880); **203**, 2 (1880). Bei den hier mitbenutzten Messungen von Trapesonzjanz scheint die Genauigkeit eine ähnliche zu sein.

Die Vergleichung der Konstanten bei Körpern, von welchen mehrere Spezimina untersucht worden sind (Nr. 31, 43, 44, 52, 82, 95), ergiebt in Bezug auf Dichte und auf Brechungsindex Unterschiede bis zu einigen Einheiten der dritten Dezimale[1]). Für den Ausdruck $\mathfrak{N}_\alpha$ des spezifischen Brechungsvermögens erreicht die stärkste Abweichung den Betrag von 0·0023 (bei Nr. 121, Nikotin), während die spezifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ in den wenigen vorliegenden Fällen nur Abweichungen von 0·0001 zeigt. Die hauptsächlich in der Verschiedenheit der Präparate begründeten Versuchsfehler halten sich hiernach innerhalb der erfahrungsmässigen Grenzen[2]).

Wir werden im folgenden ausser dem Siedepunkt, der Dichte und dem Brechungsindex nur noch die *spezifische* Refraktion und Dispersion, $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, erörtern, da die molekularen Konstanten bei Isomeren selbstverständlich die nämlichen Beziehungen ergeben. Nichtsdestoweniger sind in der Tabelle diese molekularen Ausdrücke $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ mit angeführt, um die strukturellen Einflüsse auch an diesen wichtigen Konstanten unmittelbar ziffermässig vergleichbar zu machen.

A. Sättigungsisomerie.

Bei den bisherigen Untersuchungen der Kohlenstoffverbindungen hat sich bekanntlich der wichtige Satz ergeben: dass Sättigungsisomere niemals auch nur in grober Annäherung gleiches Refraktions- oder Dispersionsvermögen besitzen. Wir wollen zunächst diese Art von Isomerie, und zwar an mehreren Klassen von Stickstoffverbindungen prüfen.

1. Nitroverbindungen und isomere Nitrite finden wir in Nr. 22—23 und 46—47. Dass die Isomerie bei diesen Körpern eine Sättigungsisomerie ist, dafür sprechen auch sehr deutlich die bedeutenden Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, namentlich im Refraktions- und Dispersionsvermögen. Bei Propylnitrit wie bei Isoamylnitrit finden wir das Brechungsvermögen $\mathfrak{N}$ viel grösser als bei den entsprechenden Isomeren, Nitropropan und Nitroisopentan. Ebenso verhält sich die bei den Isopentanverbindungen auch vorliegende Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$. Aus später darzulegenden Thatsachen ergiebt sich unzweifelhaft, dass diese Erscheinung eine ganz allgemeine ist. Umgekehrt sind

[1]) Die bei nicht ganz gleichen Temperaturen bestimmten Brechungsindices werden hier hinreichend vergleichbar unter der näherungsweis zulässigen Annahme, dass für $+ 1°$ eine Änderung des Brechungsindex um — 0·001 stattfindet.

[2]) Bei früheren Gelegenheiten erreichten die Versuchsfehler in Bezug auf $\mathfrak{N}_\alpha$ den Betrag von ca. 0·003, in Bezug auf $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ ungefähr 0·0003: J. W. Brühl, Diese Ztschr. 7, 150 (1891).

Tabelle I.

№	I.	II.	III. Siedepunkt unter Luftdruck	IV. d_4^{20}
18	Propylamin	C_3H_9N	49°	0·7175
19	Isopropylamin	C_3H_9N	32·7	0·6889
22	Nitropropan	$C_3H_7O_2N$	128	1·0124
23	Propylnitrit (Löwenherz)	$C_3H_7O_2N$	57	0·8864
27	Butylamin, sekund.	$C_4H_{11}N$	63·5	0·7238
28	Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	67·5	0·7329
29	Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	56·5	0·7084
31	Isobutyraldoxim	C_4H_9ON		0·9020
	,, (Trapesonzjanz)	,,	139·5	0·8943
32	Methyläthylketoxim (Trapesonzjanz)	C_4H_9ON	152	0·9230
43	Isovaleraldoxim	$C_5H_{11}ON$	163·5	0·8918
	,, (Trapesonzjanz)	,,	162·5	0·8934
44	Diäthylketoxim	$C_5H_{11}ON$	166·5	0·9124
	,, (Trapesonzjanz)	,,	165	0·9141
45	Methylpropylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_5H_{11}ON$	167	0·9095
46	Nitroisopentan	$C_5H_{11}O_2N$	164	0·9605
47	Isoamylnitrit	$C_5H_{11}O_2N$	98·5	0·8724
51	Anilin	C_6H_7N	182·5	1·0216
52	α-Methylpyridin von Ladenburg	C_6H_7N	128	0·9451
	,, von Stöhr	,,	128	0·9463
	,, von Kahlbaum	,,	129·5	0·9506
53	β-Methylpyridin	C_6H_7N	144·2	0·9579
58	ν-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	106·5	0·8200
59	α-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	118	0·8472
60	β-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	125·5	0·8489
64	Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	89	0·7277
65	Dipropylamin	$C_6H_{15}N$	109	0·7379
66	Phenylhydrazin	$C_6H_8N_2$	238	1·0981
67	2-, 5-Dimethylpyrazin	$C_6H_8N_2$	154·1	0·9892
73	Benzylamin	C_7H_9N	185	0·9822
74	*o*-Toluidin	C_7H_9N	198·5	0·9986
75	*m*-Toluidin	C_7H_9N	197	0·9986
76	*p*-Toluidin	C_7H_9N	198	
77	Methylanilin	C_7H_9N	193	0·9863
78	β-Äthylpyridin	C_7H_9N	165	0·9426
79	ν-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	128	0·8249
80	β-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	165	0·8597
81	ν-Dimethylpiperylamin	$C_7H_{15}N$	117·5	0·7577

Tabelle I.

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
t^{0}	n_α	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	№
16·6	1·3879	0·3273	0·0086	19·31	0·51	18
15·4	1·3749	0·3300	0·0089	19·47	0·52	19
24·3	1·3979	0·2393	0·0070	21·30	0·62	22
20·0	1·3590	0·2484		22·10		23
16·7	1·3928	0·3281	0·0086	23·95	0·63	27
17·0	1·3966	0·3270	0·0084	23·87	0·62	28
17·6	1·3851	0·3298	0·0090	24·07	0·66	29
20·5	1·4275	0·2851	0·0087	24·80	0·76	31
20·0	1·4268	0·2870		24·97		
20·0	1·4399	0·2854		24·83		32
22·1	1·4338	0·2926	0·0085	29·55	0·86	43
20.0	1·4339	0·2914		29·43		
24·1	1·4408	0·2906	0·0084	29·35	0·85	44
20·0	1·4426	0·2898		29·27		
20·0	1·4426	0·2913		29·42		45
20·6	1·4157	0·2613	0·0073	30·57	0·86	46
20·7	1·3849	0·2688	0·0078	31·44	0·93	47
20·0	1·5795	0·3255	0·0187	30·27	1·74	51
16·7	1·4984	0·3093	0·0135	28·77	1·25	52
23·2	1·4950	0·3092	0·0134	28·76	1·24	
16·7	1·4998	0·3092	0·0135	28·75	1·26	
24·0	1·4996	0·3081	0·0135	28·66	1·25	53
21·6	1·4352	0·3189	0·0092	31·58	0·90	58
23·6	1·4438	0·3148	0·0085	31·16	0·84	59
24·3	1·4438	0·3144	0·0084	31·12	0·84	60
20·0	1·3980	0·3317	0·0095	33·50	0·96	64
19·5	1·4024	0·3301	0·0087	33·34	0·88	65
20·3	1·6012	0·3121	0·0176	33·71	1·90	66
23·6	1·4946	0·2957	0·0146	31·93	1·58	67
19·5	1·5392	0·3189	0·0138	34·12	1·48	73
20·0	1·5665	0·3269	0·0177	34·98	1·89	74
22·4	1·5647	0·3268	0·0178	34·97	1·91	75
59·1	1·5471	0·3325	0·0181	35·58	1·94	76
21·2	1·5635	0·3299	0·0189	35·30	2·02	77
22·5	1·4978	0·3117	0·0128	33·35	1·37	78
18·9	1·4419	0·3203	0·0091	36·19	1·03	79
23·2	1·4506	0·3141	0·0084	35·50	0·94	80
19·2	1·4194	0·3332	0·0106	37·65	1·20	81

№	II.	II.	III. Siedepunkt unter Luftdruck	IV. d_4^{20}
82	Dipropylketoxim	$C_7H_{15}ON$	199	0·8918
	„ (Trapesonzjanz)	„	196	0·8924
83	Methylisoamylketoxim (Trapesonzjanz)	$C_7H_{15}ON$	196	0·8881
86	Dipropylkarbimid	$C_7H_{14}N_2$	(B. 22 mm) 72·3	0·8411
87	Dypropylcyanamid	$C_7H_{14}N_2$	110·5 (B. 24 mm)	0·8616
88	Benzylcyanid	C_8H_7N	229	1·0178
89	*o*-Tolunitril	C_8H_7N	204·5	0·9927
90	Äthylanilin	$C_8H_{11}N$	205	0·9623
91	Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	192·5	0·9575
92	*m*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	213	0·9773
93	*p*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	214·5	0·9803
95	Methylhexylketoxim	$C_8H_{17}ON$	220	0·8853
	„ (Trapesonzjanz)	„		0·8858
96	Önanthaldoximmethyläther	$C_8H_{17}ON$	73·7 (B. 19 mm)	0·8378
100	Chinolin	C_9H_7N	234	1·0944
101	Isochinolin	C_9H_7N	240·5	1·1025
104	Tetrahydrochinolin, synth.	$C_9H_{11}N$	244	1·0585
105	Tetrahydroisochinolin	$C_9H_{11}N$	232·5	1·0673
106	Hydromethylketol	$C_9H_{11}N$	224·5	1·0231
108	Dimethyl *o*-Toluidin	$C_9H_{13}N$	183·5	0·9283
109	Dimethyl *p*-Toluidin	$C_9H_{13}N$	210	0·9368
114	*ac*-Tetrahydro *β*-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}N$	250	1·0317
115	*ar*-Tetrahydro *α*-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}N$	273	1·0573
117	Kampholennitril	$C_{10}H_{15}N$	226·5	0·9096
118	Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$	216	0·9348
121	Nikotin, I	$C_{10}H_{14}N_2$		1·0145
	„ , II	„	244	1·0108
122	Metanikotin	$C_{10}H_{14}N_2$	276	1·0015

Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex bei den genannten Nitroverbindungen bei weitem grösser, was nach den in der Litteratur vorliegenden Angaben betreffs Siedepunkt und Dichte der übrigen Nitrokörper im Vergleich zu den isomeren Nitriten ebenfalls der Fall ist. Man wird daher wohl nicht fehl gehen, die Regel auch hinsichtlich der anderen, noch nicht bestimmten Konstanten als zutreffend anzunehmen, und demnach den Satz aufstellen können: *Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Nitroverbindungen sind grösser, dagegen spezifisches und molekulares Brechungs- und Zerstreuungsvermögen kleiner als bei den isomeren Ni-*

V. t°	VI. n_α	VII. $\mathfrak{N}_\alpha$	VIII. $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	IX. $\mathfrak{M}_\alpha$	X. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	№
24·1	1·4446	0·2996	0·0084	38·64	1·10	82
20·0	1·4447	0·2981		38·45		
20·0	1·4420	0·2979		38·43		83
23·0	1·4425	0·3160	0·0098	39·82	1·23	86
24·4	1·4274	0·2998	0·0077	37·77	0·97	87
20·2	1·5198	0·2986	0·0123	34·94	1·44	88
23·1	1·5220	0·3082	0·0148	36·06	1·73	89
20·3	1·5494	0·3308	0·0182	40·03	2·20	90
20·0	1·5520	0·3337	0·0203	40·38	2·46	91
19·6	1·5547	0·3279	0·0172	39·68	2·07	92
21·3	1·5533	0·3270	0·0168	39·57	2·03	93
20·8	1·4490	0·3032	0·0084	43·36	1·20	95
20·0	1·4485	0·3025		43 26		
19·4	1·4219	0·3030	0·0087	43·34	1·24	96
24·9	1·6161	0·3208	0·0212	41·38	2·74	100
25·1	1·6141	0·3176	0·0207	40·98	2·67	101
23·9	1·5868	0·3186	0·0176	42·37	2·34	104
23·1	1·5742	0·3102	0·0142	41·25	1·90	105
23·4	1·5626	0·3183	0·0171	42·34	2·27	106
23·3	1·5193	0·3283	0·0153	44·32	2·06	108
20·2	1·5406	0·3353	0·0190	45·27	2·55	109
22·2	1·5557	0·3121	0·0128	45·88	1·88	114
23·1	1·5839	0·3174	0·0150	46·66	2·20	115
18·3	1·4648	0·3032	0·0084	45·18	1·26	117
22·3	1·5351	0·3339	0·0183	49·75	2·74	118
22·4	1·5198	0·3003	0·0115	48·65	1·87	121
18·8	1·5244	0·3026	0·0116	49·02	1·88	
19·7	1·5491	0·3176	0·0169	51·45	2·73	122

triten. Eine solche, schon früher von mir nachgewiesene Korrelation zwischen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex[1]) werden wir in der Folge vielfach wiederkehrend finden.

Welche Konsequenzen aus dem physikalischen Verhalten der Nitroverbindungen und der Nitrite abzuleiten sind, wird in einer späteren Abhandlung zu erörtern sein.

---

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **203,** 16 u. 20 (1880).

2. Pyridine und isomere aromatische Amine enthält die Tabelle unter Nr. 51—53 und 73—78. Dass Anilin und Therpikolin verschiedenes Brechungsvermögen besitzen, hat Gladstone bereits vor 25 Jahren beobachtet[1]), und es war dies eine der ersten, damals ganz unerklärlichen Ausnahmen von der vermeintlich allgemeinen Regel, dass Isomeren gleiches oder nahezu gleiches Refraktionsvermögen zukommt. Wir finden nun, dass sowohl α- als auch β-Methylpyridin viel kleineres Refraktions- und insbesondere auch sehr viel geringeres Dispersionsvermögen besitzen als das isomere Anilin. Ebenso sind diese beiden Konstanten bei dem β-Äthylpyridin (Nr. 78) bedeutend niedriger als bei irgend einem der fünf isomeren aromatischen Amine (Nr. 73—77), dem Benzylamin, den drei Toluidinen und dem Methylanilin. Ebenso verhalten sich aber auch die übrigen Konstanten, und man darf es demnach als eine allgemeine Regel betrachten: *dass bei den Pyridinabkömmlingen Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex, Refraktions- und Dispersionsvermögen erheblich geringer sind, als bei irgend welchen isomeren aromatischen Aminen.*

3. Pyrazine und aromatische Hydrazine. Von diesen Körpern findet man in Tabelle I. nur je einen Vertreter:

das 2-, 5-Dimethylpyrazin

$$\begin{array}{ccc} & N & \\ HC & & C-CH_3 \\ | & & | \\ CH_3-C & & CH \\ & N & \end{array}$$

und das

Phenylhydrazin

$$C_6H_5\,NH.NH_2$$

(Nr. 66—67). Auch hier zeigt sich wieder, *dass ausnahmslos alle physikalischen Konstanten bei dem aromatischen Amin bei weitem die grösseren sind.*

4. Das Kampholennitril und das Diäthylanilin (Nr. 117 bis 118) bestätigen diese Regel aufs neue, indem Dichte, Brechungsindex, Refraktions- und Dispersionsvermögen bei dem aromatischen Amin viel höher sind, dagegen ergiebt sich eine Ausnahme beim Siedepunkt, insofern das Nitril bei 226—227°, Diäthylanilin aber bei 216° siedet, was wohl in der gänzlichen Strukturverschiedenheit dieser beiden Körper begründet sein mag.

Bezüglich der Konstitution des Kampholennitrils lässt sich zur Zeit nicht mehr sagen, als dass dieser Körper ein cyklisches Gebilde mit einer Äthylenbindung und einer Nitrilgruppe darstellt. Hervorgehoben zu werden verdient, dass die Nitrilbindung keineswegs zwei Äthylen-

[1]) Journ. Chem. Soc. **1870**, 2.

bindungen optisch äquivalent ist, was durch die grosse Verschiedenheit der entscheidenden Konstanten, des Refraktions- und Dispersionsvermögens, bei dem Kampholennitril und dem Diäthylanilin dargethan wird.

5. Dipropylkarbimid und Dipropylcyanamid (Nr. 86—87), deren Struktur den Formeln $C_3H_7N=C=NC_3H_7$ und $(C_3H_7)_2N-C\equiv N$ entspricht, weisen darauf hin, dass eine Nitrilbindung auch ebenso wenig zwei „*Karbim*"-Bindungen, $C=N$, optisch gleichwertig ist. Wie eine Acetylengruppe optisch weit weniger einflussreich ist als zwei Äthylengruppen, so finden wir das nämliche hinsichtlich der Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff. Denn Refraktions- und Dispersionsvermögen sind bei der zwei Karbimbindungen enthaltenden Substanz, nämlich bei dem Dipropylkarbimid, viel grösser als beim isomeren Cyanid.

Dichte und Brechungsindex dieser Körper zeigen keine proportionale Grössenordnung.

6. Im *ν*-Dimethylpiperylamin und den Äthylpiperidinen, Nr. 79—81, haben wir einen besonders interessanten Fall der Sättigungsisomerie vor uns, nämlich einerseits cyklische, anderseits olefinische Struktur. Am genausten vergleichbar mit dem *ν*-Dimethylpiperylamin, $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, ist das gleichfalls tertiäre Amin *ν*-Äthylpiperidin. Diese beiden Körper stehen zu einander in ähnlicher Beziehung wie Hexylen zu Hexahydrobenzol, und dies spricht sich auch aufs deutlichste in allen ihren physikalischen Eigenschaften aus, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich wird:

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_2 & & \\ C_2H_5-N & \diagup & & \diagdown & CH_2 \\ | & & & & | \\ H_2C & \diagdown & & \diagup & CH_2 \\ & & CH_2 & & \end{array}$$

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_α	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$
Hexylen	68°	0·6825	1·3939	0·3506	0·0110	29·45	0·92
Hexahydrobenzol[1]	79	0·790	1·426	0·3255	0·0079	27·56	0·67
ν-Dimethylpiperylamin	117	0·7577	1·4194	0·3332	0·0106	37·65	1·20
ν-Äthylpiperidin	128	0·8249	1·4419	0·3203	0·0091	36·18	1·03

Einer bekannten Gesetzmässigkeit entsprechend zeigt sich Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex bei den ringförmigen Verbindungen grösser, dagegen Refraktions- und Dispersionsvermögen kleiner als bei den isomeren olefinischen Körpern. Es ist demnach auch hier kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Verhalten der homocyklischen und der heterocyklischen Systeme vorhanden, wie längst, namentlich in

[1]) Die Konstanten für Hexylen und Hexahydrobenzol sind meiner Untersuchung über die Konstitution des Benzols, Journ. für prakt. Chem. **49**, 240. 250. 251 (1894) entnommen, bis auf den von Baeyer mitgeteilten Siedepunkt des Hexahydrobenzols: Lieb. Ann. **278**, 115 (1894).

Bezug auf Refraktions- und Dispersionsvermögen, von mir nachgewiesen worden ist, so z. B. auch am Trimethylen, Paraldehyd, Äthylenoxyd etc. Hinsichtlich des Refraktions- und Dispersionsvermögens fanden wir auch in allen vorher erwogenen Isomeriefällen wie in den eben besprochenen, dass die Gegenwart und die Anzahl der vorhandenen Äthylenbindungen die Grössenordnung jener Konstanten ausschlaggebend beeinflusst und dieselben gegenüber allen anderen Bindungsweisen erhöht. Daher besitzen die aromatischen Amine stets ein mächtigeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen als die isomeren Pyridinabkömmlinge, die aromatischen Hydrazine ein grösseres als die Pyrazine, das Diäthylanilin ein grösseres als das Kampholennitril.

7. Im Nikotin und Metanikotin (Nr. 121—122), welche die Tabelle beschliessen, tritt uns ein erst vor wenigen Monaten von Herrn Pinner[1]) entdeckter Isomeriefall entgegen. Nach dem chemischen und, wie wir später zu erörtern haben werden, auch nach dem physikalischen Verhalten besteht das Nikotin aus einem Doppelring, das Metanikotin aus einem einfachen Ring mit olefinischer Seitenkette. Dementsprechend ist die Dichte des Nikotins grösser, das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen desselben aber kleiner als die gleichnamigen Konstanten des Metanikotins. Brechungsindex und Siedepunkt verhalten sich dagegen regelwidrig.

B. Stellungsisomerie.

Neben dem Satze, dass sättigungsisomeren Körpern stets verschiedenes Refraktions- und Dispersionsvermögen zukommt, welchen wir im vorstehenden auch für die Stickstoffverbindungen erwiesen haben, wurde schon zu Beginn meiner spektrochemischen Arbeiten der zweite Satz aufgestellt, dass stellungsisomere Verbindungen wenn auch nicht ganz, so doch annähernd gleiches Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen. Bei fortgesetztem Studium hat sich gezeigt, dass dieser Satz einer gewissen Einschränkung bedarf. Er ist zwar in der Fettreihe wie in der aromatischen gültig, wenn es sich nur um eine verschiedene Gruppierung von aliphatischen Radikalen handelt, wie z. B. bei den isomeren Butylalkoholen, oder bei den isomeren Xylolen und dem Äthylbenzol etc. Auch diejenige Verschiedenheit der Bindungsweise, wie sie zwischen isomeren Alkoholen und Äthern, z. B. Butylalkoholen und Äthyläther, oder zwischen Säuren und Estern, z. B. Buttersäuren und essigsaurem Äthyl etc. bestehen, üben nur einen sehr untergeordneten,

[1]) Ber. 27, 1053.

wenn auch immerhin erkennbaren Einfluss aus. Hingegen ist die direkte Vereinigung stark brechender und zerstreuender Gruppen, wie z. B. von $C{=}O$ mit $C{=}C$, von Phenyl mit $C{=}O$ oder mit $C{=}C$ von beträchtlicherer Wirkung. Auch ein in entgegengesetzter Richtung zur Geltung kommender Einfluss der Anhäufung optisch schwächender Atome, wie der Halogene, ist nachweisbar[1]).

Noch verwickelter haben sich die Verhältnisse beim Studium der Stellungsisomerie stickstoffhaltiger Verbindungen ergeben, die Reichhaltigkeit des disponiblen Thatsachenmaterials ermöglichte es nichtsdestoweniger jetzt schon mannigfaltige Beziehungen festzustellen.

1. Isomere Oxime. Unsere Tabelle enthält eine ansehnliche Zahl derartiger Verbindungen. *In Bezug auf Refraktions- und Dispersionsvermögen ergiebt sich* zunächst, *dass ein Unterschied zwischen Aldoximen und Ketoximen nicht wahrzunehmen ist und ebensowenig zwischen stellungsisomeren Ketoximen.* In dieser Hinsicht verhalten sich z. B. Nr. 31—32 und Nr. 43—45:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{CH}} \quad \text{und} \quad CH_3.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.CH_2.CH_3$$

Isobutyraldoxim — Methyläthylketoxim

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{CH}} \quad \text{und} \quad CH_3.CH_2.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.CH_2.CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_3$$

Isovaleraldoxim — Diäthylketoxim — Methylpropylketoxim

ganz gleich. Ebenso ist zwischen Dipropylketoxim und Methylisoamylketoxim (Nr. 82—83) keine die Grenze der Versuchsfehler überschreitende Differenz vorhanden. Es scheint aber auch, wofür freilich erst ein einziges Beispiel vorliegt, *zwischen einem Ketoxim und einem isomeren Aldoxim-Sauerstoffäther* (Nr. 95—96) *keine Verschiedenheit im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zu bestehen:*

$$CH_3.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle NOCH_3}{\underset{\|}{CH}}$$

Methylhexylketoxim — Önanthaldoximmethyläther.

Während also ein Einfluss der Atomgruppierung, der Stellungsisomerie, in dieser Hinsicht nicht vorliegt, ergiebt sich in Bezug auf die übrigen Konstanten ein regelmässiger Unterschied, und zwar ist *bei*

[1]) J. W. Brühl, Diese Zeitschr. **7**, 154 ff. 171. 177 (1891); Journ. für prakt. Chem. **50**, 152. 165. 170. 175 u. ff. (1894).

den Ketoximen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex stets grösser als bei den isomeren Aldoximen und Aldoxim-Sauerstoffäthern.

2. Zweigisomere Amine nenne ich solche, in denen der Stickstoff mit einer gleichen Anzahl von Radikalen verbunden ist und die Isomerie nur in einer verschiedenen Verzweigung dieser Radikale besteht. Zweigisomer können demnach primäre Amine untereinander sein, wie z. B. Butyl- und Isobutylamin, sekundäre untereinander, wie z. B. Diäthylamin und Methylpropylamin, tertiäre, wie α- und β-Methylpyridin u. s. w. Die Isomerie der zweigisomeren Amine ist also vergleichbar derjenigen, welche zwischen Aldoximen und Ketoximen besteht, und in beiden Fällen ist das Refraktions- und Dispersionsvermögen von der verschiedenen Atomfolge nicht wesentlich abhängig. Propyl- und Isopropylamin (Nr. 18—19), Butylamin sec. (2 Aminobutan) und Isobutylamin (Nr. 27—28), α- und β-Methylpyridin (Nr. 52—53), α- und β-Methylpiperidin (Nr. 59—60) beweisen dies. Auch bei den ortsisomeren Toluidinen (Nr. 74—76) und Xylidinen (Nr. 92—93) ist es der Fall. Für das *p*-Toluidin, welches bei einer um ca. 40° höheren Temperatur untersucht werden musste, wird die Regel durch die Dispersion bestätigt, während das Refraktionsvermögen hier wegen der Abhängigkeit desselben von der Temperatur nicht vergleichbar ist. Die einzige und vor der Hand unerklärbare Ausnahme ergiebt sich bei dem Dimethyl-*o*- und Dimethyl-*p*-Toluidin (Nr. 108—109), wo die beiden optischen Konstanten erhebliche Verschiedenheit zeigen. Die Anomalie ist auf die Orthoverbindung zurückzuführen, welche, wie wir später sehen werden, ein exceptionelles Verhalten bekundet. Sehr bemerkenswert ist auch, dass nach den übereinstimmenden Angaben aller Beobachter *o*- und *p*-Toluidin (Nr. 74 und 76) nahezu identischen Siedepunkt zeigen (198·5° resp. 198°), während sich in dieser Beziehung die dimethylierten Derivate um nicht weniger als 26.5° von einander unterscheiden (183·5° resp. 210°).

3. Kernisomerie. Bei den Stickstoffverbindungen der aromatischen Reihe ist noch eine weitere Unterscheidung zu machen, insofern es sich hier nicht als gleichgültig erwiesen hat, ob der Stickstoff mit dem aromatischen Kern oder mit der Seitenkette vereinigt ist. Neben der Zweigisomerie, wie sie also z. B. zwischen *o*-, *m*- und *p*-Toluidin besteht, kommt demnach noch diejenige Art von Isomerie besonders in Betracht, wie sie zwischen den Toluidinen (Nr. 74—76) und dem Benzylamin (Nr. 73) stattfindet:

$$C_6H_4\langle {CH_3 \atop NH_2} \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH_2.NH_2.$$

Ich bezeichne derartige Verbindungen als *Kernisomere*. Kernisomer sind ferner nach ihrem physikalischen Verhalten die Nitrile Nr. 88—89

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH_2.CN$$

Tolunitril — Benzylcyanid

und das Chinolin und Isochinolin (Nr. 100—101)

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C_3H_3\\N\end{matrix}\right> \quad \text{und} \quad C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\\C_2H_2\end{matrix}\right>N.$$

Ferner sind Tetrahydrochinolin und Hydromethylketol unter einander zweigisomer, aber kernisomer mit Tetrahydroisochinolin (Nr. 104 bis 106):

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\NH-CH_2\end{matrix}\right.$$

Tetrahydrochinolin

$$\text{und} \quad C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\C_2H_4\end{matrix}\right>NH.$$

Tetrahydroisochinolin.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right>CH(CH_3)$$

Hydromethylketol

Endlich sind *ar*-Tetrahydro-α-Naphtylamin und *ac*-Tetrahydro-β-Naphtylamin (Nr. 114—115) kernisomer:

$$H_2N.C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \quad\;\;|\\CH_2-CH.NH_2\end{matrix}\right.$$

ar-Tetrahydro-α-Naphtylamin — *ac*-Tetrahydro-β-Naphtylamin.

Vergleicht man das Refraktions- und Dispersionsvermögen dieser Isomeren, so zeigt sich ausnahmslos, dass diejenigen Verbindungen, in welchen die Amin- oder die Cyangruppe mit dem Benzolkern direkt verkettet ist, beträchtlich grössere Werte besitzen als die Isomeren, in denen die genannten Gruppen indirekt, durch Vermittlung einer Seitenkette, an den Benzolkern geknüpft sind.

Aller Wahrscheinlichkeit nach verhalten sich andere ungesättigte Radikale ähnlich wie das Phenyl, so dass, wie wir später sehen werden, mit vollem Grund anzunehmen ist, dass von den beiden Isomeren

$$\begin{matrix}CH_2=C-CH_3\\ |\\ NH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_2=CH-CH_2\\ \qquad\qquad |\\ \qquad\qquad NH_2\end{matrix}$$

2-Aminopropylen — Allylamin (3-Aminopropylen)

das erstere ein grösseres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzt.

Von besonderem Interesse sind die Beziehungen, welche sich zwischen dem *ar*-Tetrahydro-α-Naphtylamin und den Toluidinen einerseits,

zwischen dem *ac*-Tetrahydro-β-Naphtylamin und dem Benzylamin andrerseits ergeben. Vergleicht man nämlich zunächst die beiden Naphtalinabkömmlinge miteinander, so findet man nicht allein, wie vorher erwähnt, dass bei der alicyklischen β-Verbindung das Refraktions- und Dispersionsvermögen kleiner ist, als bei der isomeren aromatischen α-Verbindung, sondern es zeigt sich ferner Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt der beiden Körper in demselben Verhältnis stehend. Bei dem Benzylamin, in welchem der Stickstoff, wie in dem hydrierten β-Naphtylamin, sich in der Seitenkette befindet, sind nun ebenfalls sowohl Refraktions- und Dispersionsvermögen, als auch Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt viel niedriger, als in den isomeren drei Toluidinen, die den Stickstoff, wie das hydrierte α-Naphtylamin, mit dem aromatischen Kern direkt verbunden enthalten. *Die grosse Verschiedenheit, welche von Herrn Bamberger in seinen wohlbekannten Untersuchungen betreffs der chemischen Natur des ac-Tetrahydro-β-Naphtylamins und des ar-Tetrahydro-α-Naphtylamins nachgewiesen wurde, finden wir also auch in den sämtlichen physikalischen Eigenschaften dieser Isomeren wieder. Es zeigt sich aber ferner die merkwürdige Parallele zwischen dem ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin und dem Benzylamin einerseits, zwischen dem ar-Tetrahydro-α-Naphtylamin und den Toluidinen andrerseits, wie im chemischen, so auch, und zwar gleich frappant, im gesamten physikalischen Verhalten dieser Körper.*

4. Stammisomerie. Als stammisomer bezeichne ich Verbindungen von der Art wie $(CH_3)_3N$, $CH_3(C_2H_5)NH$, $(C_3H_7)NH_2$, welche sich also von der Stammsubstanz, dem Ammoniak, durch Substitution einer verschiedenen Anzahl von Wasserstoffatomen ableiten. Es hat sich bald erkennen lassen, dass Isomere dieser Art ein ungleiches, aber gesetzmässig geregeltes physikalisches Verhalten zeigen. Folgende Beziehungen sind bisher festzustellen gewesen.

a. Primäre Amine besitzen kleineres Refraktions- und Dispersionsvermögen, aber grössere Dichte, grösseren Brechungsindex und Siedepunkt als isomere sekundäre Amine.

So verhalten sich 2-Aminobutan (Butylamin sekund.) und Isobutylamin gegenüber Diäthylamin (Nr. 27—29), die Toluidine gegenüber dem Methylanilin (Nr. 74—77)[1], die Xylidine gegenüber dem Äthylanilin (Nr. 92, 93 und 90).

[1]) Dass beim *p*-Toluidin der viel höheren Beobachtungstemperatur halber die Konstanten nicht, oder nur in Bezug auf das von der Temperatur fast unabhängige Dispersionsvermögen vergleichbar sind, wurde schon bemerkt. Das Benzylamin

b. Sekundären Aminen kommt ein geringeres Refraktions- und Dispersionsvermögen, dagegen eine höhere Dichte und grösserer Brechungsindex und Siedepunkt zu als isomeren Tertiäraminen.

Beispiele hierfür bilden α- und β-Methylpiperidin gegenüber ν-Methylpiperidin (Nr. 58—60), Dipropylamin gegenüber Triäthylamin (Nr. 64—65), β-Äthylpiperidin gegenüber ν-Äthylpiperidin (Nr. 79—80), Äthylanilin gegenüber Dimethylanilin (Nr. 90—91). Bei dem Dimethylanilin macht indessen der Brechungsindex eine Ausnahme, welcher nicht kleiner, sondern etwas grösser als derjenige des Äthylanilins gefunden wurde.

Übersicht.

Die aussergewöhnliche Mannigfaltigkeit der im vorstehenden nachgewiesenen Beziehungen zwischen der chemischen Beschaffenheit und den physikalischen Eigenschaften der isomeren Stickstoffverbindungen wird eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Resultate wünschenswert erscheinen lassen. Dieselben sind in folgenden Sätzen enthalten:

A. Sättigungsisomere Verbindungen besitzen niemals auch nur annähernd gleiches Refraktions- oder Dispersionsvermögen. Bei den verschiedenen Klassen solcher Körper ergaben sich indessen nachstehende regelmässige Beziehungen ihrer physikalischen Äusserungen:

1. Bei den Nitroverbindungen ist das Refraktions- und Dispersionsvermögen kleiner, dagegen sind Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex grösser als bei den isomeren Nitriten.

2. Bei den Pyridinabkömmlingen sind alle die genannten physikalischen Konstanten erheblich kleiner als bei irgend welchen Isomeren der aromatischen Reihe, ebenso verhalten sich Pyrazine gegenüber isomeren aromatischen Hydrazinen.

3. Eine sogenannte dreifache Stickstoffkohlenstoffbindung (Nitrilbindung) ist in Bezug auf Refraktions- und Dispersionsvermögen weder zwei sogen. doppelten Stickstoffkohlenstoffbindungen (Karbimbindung), noch zwei Äthylenbindungen gleichwertig.

4. Gesättigte, heterocyklische Stickstoffverbindungen (wie Piperidin) besitzen kleineres Refraktions- und Dispersionsvermögen, aber höheren Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex als isomere olefinische Körper und verhalten sich demnach den übrigen (stickstofffreien) heterocyklischen und homocyklischen Kohlenstoffverbindungen ganz analog.

kommt hier, als mit den Toluidinen und mit dem Methylanilin kernisomer, nicht in Betracht.

5. Die Gegenwart von Äthylenbindungen beeinflusst die Grössenordnung des Refraktions- und Dispersionsvermögens auch bei den Stickstoffverbindungen in entscheidender Weise und erhöht diese Konstanten in stärkerem Masse als irgend welche anderen Bindungsweisen.

B. Stellungsisomere Körper verhalten sich spektrometrisch nicht in allen Fällen gleich, sie lassen sich vielmehr einteilen in solche von annähernd identischem und in solche von abweichendem Refraktions- und Dispersionsvermögen.

1. In die erstere Kategorie gehören die isomeren Ketoxime, Aldoxime und, wie es scheint, auch die Aldoxim-Sauerstoffäther. Diese in Bezug auf Refraktions- und Dispersionsvermögen nicht bemerkbar differierenden Verbindungen unterscheiden sich dagegen in den übrigen physikalischen Eigenschaften derart, dass Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex bei den Ketoximen stets höher sind als bei isomeren Aldoximen oder deren Sauerstoffäthern.

2. Von den stellungsisomeren Aminen sind gewisse Arten *isospektrisch*, d. h. sie zeigen gleiches oder annähernd gleiches Refraktions- und Dispersionsvermögen, andere sind *heterospektrisch*. Isospektrisch sind die *zweigisomeren* Amine, in welchen sich eine gleiche Anzahl gleich gesättigter Kohlenstoffatome von dem Stickstoffstamm abzweigen, und bei denen also die Isomerie lediglich in einer verschiedenen Gruppierung der Atome innerhalb der abgezweigten Radikale besteht. Dahin gehören z. B. die isomeren Butylamine, Toluidine, Xylidine.

3. *Kernisomere* Amine, wie z. B. Benzylamin und Toluidin, Isochinolin und Chinolin etc., in welchen der Stickstoff mittelbar oder unmittelbar mit dem aromatischen Kern verbunden ist, sind dagegen heterospektrisch. Dahin gehören wahrscheinlich auch solche isomere Amine wie 3-Aminopropylen (Allylamin) und 2-Aminopropylen, in denen der Stickstoff im einen Falle mit dem paraffinischen Rest $C-C$, im anderen mit dem olefinischen $C=C$ vereinigt ist. Kernisomer und heterospektrisch sind ferner auch Cyanverbindungen von der Art wie Benzylcyanid und Tolunitril.

Von allen derartigen Kernisomeren besitzt dasjenige grösseres Refraktions- und Dispersionsvermögen, in welchem der Stickstoff unmittelbar mit dem ungesättigten Radikal verknüpft ist.

4. Heterospektrisch sind ferner die *stammisomeren* Amine, d. h. solche, in denen die Anzahl der mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenwasserstoffreste eine verschiedene ist, wie in $(C_3H_7)NH_2$, $(CH_3)(C_2H_5)NH$ und $(CH_3)_3N$. Die Stammisomerie der Amine ist dadurch charakteri-

siert, dass Refraktions- und Dispersionsvermögen um so grösser, Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex dagegen um so kleiner werden, je mehr Kohlenstoffatome sich mit dem Stickstoff direkt vereinigen[1]). Primäre, sekundäre und tertiäre Amine unterscheiden sich also, wenn stellungsisomer, in zweifacher Weise scharf voneinander, indem tertiäre Amine das grösste, primäre Amine das kleinste Refraktions- und Dispersionsvermögen zeigen, während Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex in umgekehrter Grössenordnung stehen. Die isomeren sekundären Amine nehmen in allen diesen physikalischen Eigenschaften eine Mittelstellung ein.

[1]) Eine analoge Korrelation zwischen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex findet auch, wie ich früher nachgewiesen habe (Lieb. Ann. **203,** 16 u. 20 [1880]), bei der Abzweigung von Kohlenwasserstoffresten vom Kohlenstoffatom statt. Brechungs- und Zerstreuungsvermögen sind aber in diesem Falle unabhängig von der Anzahl der abgezweigten Radikale und bei hierhergehörigen Isomeren nicht merkbar verschieden. Der Stickstoff ist also erheblich empfindlicher gegen konstitutive Einflüsse.

(Fortsetzung folgt.)

Heidelberg, im Januar 1895.

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Prof. Nasini an der Universität zu Padua. III.

XVI.

F. Zecchini: Über das Brechungsvermögen des Phosphors.
3. Brechungsvermögen einiger organischer Verbindungen des Phosphors.

Der Verfasser hat das Studium über das Brechungsvermögen des Phosphors verfolgt und einige organische Verbindungen untersucht. Die Resultate sind in nebenstehenden zwei Tabellen zusammengestellt.

In Derivaten, welche die Phenylgruppe enthalten, die Phosphorsäure ausgenommen, ist das Brechungsvermögen des Phosphors sehr hoch, besonders in dem Triphenylphosphin, aus dem man den grössten Wert für die Atomrefraktion des Phosphors ableitet[1] [aus Phosphorjodid nur 24·12 (n) und 9·91 (n^2)]. Dieses Verhalten bietet eine grosse Analogie dar mit jenem vom Verfasser entdeckten, dass in Triphenylamin der Stickstoff mit einer bedeutend grösseren Refraktion als in den anderen phenylierten Basen eintritt.

Wenn man Phosphenylchlorid mit Phosphortrichlorid vergleicht, sieht man, dass die Ersetzung des Chlors durch Phenyl eine Vergrösserung im Brechungsvermögen gebracht hat.

	Atomrefraktion des Phosphors	
	n	n^2
PCl_3	14·89	8·32
$PC_6H_5Cl_2$	17·47	8·78

Im Chlorid der äthylphosphorigen Säure ist das Brechungsvermögen des Phosphors fast dasselbe als im Trichlorid.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten des Triäthylphosphits und des Triäthylphosphats. Die zwei Ester verhalten sich in sehr verschiedener Weise als die freien Säuren: aus H_3PO_3 hat man für die Atomrefraktion des Phosphors 5·94 (n) und 2·77 (n^2) und 4·08 und

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 505. 1893.

Tabelle I.

Name der Substanzen	Temperatur	d_4^t	μ_{H_α}	μ_D	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)d}$	$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$
Phosphenylchlorid	7 °	1·33507	1·59870	1·60533	0·44844	0·45341	0·25579	0·25811
	5·8	1·33693	1·59841	1·60499	0·44778	0·45370	0·25544	0·25771
Triphenylphosphin	6·9 [1]	0·92233	1·51963	1·52475	0·59276	0·59890	0·33407	0·33610
	4·8 [2]	0·91527	1·51442	1·51933	0·59379	0·59768	0·33343	0·33518
Triäthylphosphit	7·4	1·08328	—	1·41338	—	0·38138	—	0·23048
	13·4	1·07607	1·40877	1·41074	0·37987	0·38170	0·22964	0·23061
	27	1·06007	—	1·40461	—	0·38168	—	0·23101
Triäthylphosphat	5·7	1·08216	—	1·41065	—	0·37947	—	0·22927
	17·1	1·07014	—	1·40674	—	0·38008	—	0·22989
	28·1	1·06176	—	1·40268	—	0·37926	—	0·22967
Chlorid der äthylphosphor.	24·5	1·27182	1·46064	1·46400	0·36219	0·36467	0·21561	0·21656
Säure	24·5	1·27182	1·46105	1·46418	0·36251	0·36497	0·21578	0·21703
Phosphenylsäure	12·4 [3]	1·02846	—	1·34692	—	0·38022	—	0·22538

Tabelle II.

Name der Substanzen	Formel	Molekular-gewicht	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-d}{d}$	$P\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)d}$	$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$	Atomrefraktion des Phosphors (n)		Atomrefraktion des Phosphors (n^2)	
							μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_α}	μ_D
Phosphenylchlorid	$P(C_6H_5)Cl_2$	179	80·21	81·10	45·75	46·17	16·19	17·47	8·29	8·79
Triphenylphosphin	$P(C_6H_5)_3$	262	155·44	156·75	87·44	87·94	24·34	26·16	11·18	11·79
Triäthylphosphit	$P(C_2H_5O)_3$	166	63·06	63·34	38·12	38·30	5·16	5·08	2·90	2·97
Triäthylphosphat	$PO(C_2H_5O)_3$	182	—	69·09	—	41·79	—	7·50	—	4·17
Chlorid der äthylphosphor. [Säure	$P(C_2H_5O)Cl_3$	147	53·26	53·62	31·71	31·87	14·36	14·10	7·93	8·10
Phosphenylsäure	$P(C_6H_5)O(OH)_2$	158	—	60·07	—	35·61	—	5·07	—	2·81

[1]) Die Zahlen für d_4^t μ_{H_α} und μ_D beziehen sich auf eine Lösung in Benzol zu 11·713 %.
[2]) „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 7·402 %.
[3]) „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ Wasser „ 8·137 %.
[4]) Die Zahlen für die molekulare und atomische Refraktionen sind Mittelwerte.

1·46 aus H_3PO_4: der Unterschied zwischen dem Molekularbrechungsvermögen der zwei Säuren ist nur 1·95 (n) und 1·10 (n^2), während der zwischen jenen der zwei Ester 5·94 (n) und 3·69 (n^2) ist. Auch die Salze haben ein verschiedenes Verhalten. Es ist sehr schwer zu entscheiden, welcher von zwei Estern sich abnorm verhält, vielleicht das Äthylphosphit, weil das Äthylphosphat optisch die Summe der Phosphorsäure mit drei Molekeln Äthylalkohol minus drei Wassermolekeln ist. [Für die Formel n gef. 69·99, ber. 69·64; für die Formel n^2 gef. 41·79, ber. 41·60.] Natürlich geht das nicht für das Triäthylphosphit. Überdies ist der optische Wert des Säurerestes derselbe in Phosphorsäure und in Triäthylphosphat, ist aber sehr verschieden für phosphorige Säure und Triäthylphosphit.

Der Verfasser hebt die Thatsache hervor, dass in der Phosphenylsäure der Phosphor ein kleines Brechungsvermögen hat, fast dasselbe wie in Triäthylphosphit; merkwürdigerweise erhöht die Phenylgruppe hier nicht die Refraktion, man könnte vielleicht vermuten, dass das Triäthylphosphit nichts anderes als der Äthylester der Äthylphosphinsäure sei. Der Verfasser setzt in dieser Richtung seine Studien fort.

(Gazz. chimica italiana, T. XXIV, Vol. I. 1894.)

XVII.

G. Carrara: Über die elektrische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen.

Über diese Arbeit ist schon in dieser Zeitschrift referiert worden[1], wir fügen nur die Zahlenwerte hinzu:

Aus Carraras Untersuchungen:

Bromwasserstoffsaures Nikotin	$[\alpha]_D$ ($p = 9.00$)	$= + 12·17$
Salpetersaures Nikotin	$[\alpha]_D$ ($p = 8.34$)	$= + 12·58$
Propionsaures „	$[\alpha]_D$ ($p = 8.74$)	$= + 12·18.$

Aus Schwebels Untersuchungen:

Schwefelsaures Nikotin	$[\alpha]_D$ ($q = 100$)	$= + 13·86$
Chlorwasserstoffsaures Nikotin	$[\alpha]_D$ ($q = 100$)	$= + 14·37$
Essigsaures Nikotin	$[\alpha]_D$ ($q = 100$)	$= + 13·21.$

(Gazz. chimica italiana, T. XXIII, Vol. II. 1893.)

---

[1] Diese Zeitschr. 14, 562. 1894.

XVIII.

A. Ghira: Über die Darstellung des Bleisesquiäthyls.

Löwig und Klippel behaupteten, das Bleisesquiäthyl erhalten zu haben bei Einwirkung des Äthyljodids über eine Blei- und Natriumlegierung. Der Verfasser hat den Versuch wiederholt, er hat aber gefunden, dass, wenn man ganz getrocknete Apparate und Substanzen anwendet, keine Reaktion eintritt; wenn alles nicht ganz trocken ist, erhält der Verfasser eine Flüssigkeit, welche die Eigenschaften besitzt, die Löwig und Klippel ihrer Substanz zuschrieben, dieselbe ist aber nicht Bleisesquiäthyl, sondern Bleitetraäthyl. Der Verfasser glaubt, dass bis jetzt Bleiverbindungen vom Typus PbX_3 oder Pb_2X_6 weder isoliert noch studiert wurden.

(Gazz. chimica italiana, T. XXIV, Vol. I. 1894.)

XIX.

A. Ghira: Weiteres über das kryoskopische Verhalten einiger Acetate schwacher Basen.

Der Verfasser hat seine Studien fortgesetzt[1]), er fand schon für Diisoamylamin- und Diisobutylaminacetate zu niedrige Molekularerniedrigungen in benzolischer Lösung, in ähnlicher Weise verhalten sich einige andere Acetate.

	Konzentration	Thermometr. Erniedrigung	Erniedrigungs-koëffizient	Molekulare Erniedrigung
Triäthylaminacetat $(C_2H_5)_3N.C_2H_4O_2$	2·925	0·63	0·2154	34·67
	3·531	0·77	0·2168	34·91
Diäthylaminacetat $(C_2H_5)_2HN.C_2H_4O_2$	3·047	0·47	0·1543	20·54
	6·047	0·88	0·1455	19·35
Piperidinacetat $C_5H_{11}N.C_2H_4O_2$	0·8036	0·11	0·1368	19·83
	1·484	0·18	0·1212	17·57
	2·433	0·13	0·0534	7·75
Koniinacetat $C_8H_{17}N.C_2H_4O_2$ (aus Zecchinis Untersuchungen)	2·441	0·32	0·1311	24·51
	4·883	0·64	0·1311	24·51

Für Piperidinacetat in wässriger Lösung fand der Verfasser:

Konzentration	Thermometr. Erniedrigung	Erniedrigungs-koëffizient	Molekulare Erniedrigung
0·7344	0·12	0·1633	23·67
1·335	0·21	0·1573	22·80
1·4311	0·36	0·1480	21·16

Die Zahlen sind sehr klein; diese Acetate verhalten sich ganz abnorm im Benzol. Es ist bekannt, dass die Essigsäure in Benzol gelöst nur die Hälfte der Molekularerniedrigung giebt; es scheint nun,

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 507. 1893.

dass der Basezusatz keinen Einfluss auf den Erstarrungspunkt der benzolischen Lösung der Essigsäure ausübt, während das kryoskopische Verhalten der Base in Benzol allein ganz normal ist. Es wäre sehr interessant zu untersuchen, warum die Säure und nicht die Base das kryoskopische Verhalten der Salze verursacht; sehr wahrscheinlich behält die Essigsäure eine doppelte Molekel in benzolischer Lösung, auch wenn sie sich mit schwachen Basen verbindet. Man studiert eingehend diese Frage. Auch das Piperidinacetat in Wasser ist anormal.

(Gazz. chimica italiana, T. XXIII. Vol. II. 1893.)

XX.

F. Zecchini: Über das optische Drehungsvermögen des Koniin und seiner Salze.

Das Koniin, welches A. benutzte, hatte die folgenden physikalischen Konstanten:

Optisches Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +13{\cdot}51$ ($t = 23°$).

Elektrische Leitfähigkeit bei 25°):

16	24·49
32	33·70
64	45·53
128	60·75
256	72·88
512	86·33
1024	92·85

Brechungsvermögen bei 23°:

$$\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}45095;\quad \mu_D = 1{\cdot}45365$$

$$\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}45970;\quad \mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}46516$$

$$d_4^{23} = 0{\cdot}84398$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}53431;\qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 67{\cdot}86$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{\cdot}53794;\qquad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 68{\cdot}31$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 0{\cdot}31900;\qquad P\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 40{\cdot}51$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0{\cdot}32065;\qquad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 40{\cdot}72$$

Das optische Brechungsvermögen des Koniin ist normal; es verhält sich optisch wie das Piperidin, indem ein Wasserstoffatom durch die Propylgruppe ersetzt wäre.

Mit den Indikatoren verhält sich das Koniin in ganz analoger Weise, wie das Ammoniak. In Lösungen in absolutem Alkohol färbt das Phenolphtaleïn nicht, nur mit Wasserzusatz tritt die Färbung ein; man könnte daher in Abwesenheit von Ammoniak das Koniin in seinem Salze bestimmen, wenn man eine titrierte Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat anwendet. Mit Alizarin, Lackmus, Rosolsäure, Lackmoïd reagiert das Koniin alkalisch auch in alkoholischen Lösungen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt:

	Temp.	Lösungsmittel	d_4^t	c	p	q	α_D	L mm	$[\alpha]_D$
Koniin	24·2°	Benzol	0·86837	13·094	15·0788	84·9212	+ 1·25	100	9·54
„	22·1	„	0·86808	20·464	23·5744	76·4256	+ 2·00	100	9·77
„	23	„	0·85851	33·290	38·7716	61·2284	+ 3·82	100	11·14
„	24·4	Alkohol	0·79793	10·841	13·5866	86·4134	+ 0·88	100	8·12
„	22·7	„	0·80603	15·172	18·8238	81·1762	+ 1·32	100	8·70
„	26	„	0·82771	44·687	53·9882	46·0118	+ 4·66	100	9·98
„	25·7	Wasser	0·99743	1·071	1·0736	98·9264	+ 0·052	400	1·21
Koniinacetat	25·7	Benzol	0·89753	22·854	25·4631	74·5369	+ 0·83	100	3·63
„	25·0	Alkohol	0·84328	21·904	25·9754	74·0246	+ 0·52	100	2·35
„	26·6	Wasser	1·01214	31·944	31·5614	68·4386	+ 0·37	100	1·16
Koniinchlorhydrat	25	Alkohol	0·80417	6·722	8·3587	91·6413	+ 0·92	300	4·56
„	26	Wasser	1·00345	11·458	11·4187	88·5813	+ 0·093	300	0·27
Koniinbromhydrat	23·4	Alkohol	0·81062	6·053	7·4675	92·5325	+ 0·78	300	4·28
„	25·6	Wasser	1·02330	11·890	11·6196	88·3804	+ 0·098	300	0·27

Wie ersichtlich, behält das Koniin in den verschiedenen Lösungsmitteln sein optisches Drehungsvermögen nach rechts; in Alkohol und Benzol ist sein optisches Drehungsvermögen kleiner, als in freiem Zustande, es nimmt aber mit der Konzentration zu. Es ist bekannt, dass das Nikotinacetat, wie auch die anderen Nikotinsalze, sich ganz verschieden verhalten, sie drehen das polarisierte Licht in entgegengesetzter Richtung als die freie Base. Das Chlorhydrat und das Bromhydrat des Koniin haben dasselbe Drehungsvermögen, wie aus der elektrolytischen Dissociationstheorie vorauszusehen war.

(Gazz. chimica italiana, T. XXIII, Vol. II. 1893.)

XXI.

R. Nasini:

Der kritische Koëffizient in Beziehung zu der Formel $\frac{n-1}{d}$.

Die Bemerkung von Ph. A. Guye: „*Il y aurait peut-être aussi quelque interêt à voir les résultats que donneraient les formules empiriques employées par quelques auteurs pour exprimer la refraction moléculaire*" haben den Verfasser angeregt, die kritischen Koëffizienten, welche Guye für die Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ bestimmte, auch für die Formel $\frac{n-1}{d}$ zu berechnen. Er fand die folgenden Zahlen:

	χ	$M\frac{A-1}{d}$	$\frac{M\frac{A-1}{d}}{\chi}$
Äthylalkohol C_2H_6O	8·2	20·31	2·49
„	8·0	„	2·54
„	7·9	„	2·57
Propylalkohol C_3H_8O	9·9	28·00	2·83
„	10·6	„	2·64
Isopropylalkohol C_3H_8O	9·6	27·88	2·90
Aceton C_3H_6O	9·7	25·55	2·63
Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	11·1	35·41	3·19
Äthylformiat $C_3H_6O_2$	10·3	28·61	2·78
„	10·2	„	2·80
Methylacetat $C_3H_6O_2$	8·7	28·78	3·33
„	10·6	„	2·72
Äthylacetat $C_4H_8O_2$	12·0	35·46	2·95
„	13·2	„	2·68
Propylchlorid C_3H_7Cl	10·1	33·36	3·30
Äther $C_4H_{10}O$	12·5	35·53	2·84
„	13·1	„	2·71
„	11·7	„	3·04
Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	15·8	43·11	2·73
Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$	15·2	43·11	2·83
Äthylbutyrat $C_6H_{12}O_2$	18·7	50·33	2·69
Äthylvalerianat $CH_{14}O_2$	18·0	58·03	3·22

Der Mittelwert ist 2·79, die entferntesten Zahlen sind 3·31 und 2·62. Die Abweichung vom Mittelwerte erreicht 17 %, während sie für die Formel n^2 nur 10 % beträgt. Offenbar bewährt sich auch für die Formel n, nur weniger gut, die Regel von Guye.

Die Substanzen, welche sich für die Formel n^2 abnorm verhalten, zeigen dieselben Ausnahmen und dieselbe Richtung auch für die Formel n.

	χ	$M\frac{n-1}{d}$		$\frac{M\frac{n-1}{d}}{\chi}$
Sauerstoff	3·00	6·27	(Linie D)	2·09
Stickstoff	3·6	6·61	„	1·84
„	3·9	„	„	1·69
Kohlenoxyd	3·8	7·50	„	1·97
„	3·7	„	„	2·03
Benzol	11·2	42·16	(Konstante A)	3·76
„	9·3	„	„	(4·53)
Chloroform	9·7	35·83	„	3·69
Äthylchlorid	10·6	34·12	„	3·22
Schwefelkohlenstoff	7·3	35·27	„	4·83
„	7·0	„	„	5·04
Wasser	3·2	5·83		1·82
„	3·3	„		1·77
Methylalkohol	7·3	12·93		1·77
„	6·9	„		1·87

Die kritischen Atom-Koëffizienten für die Formel n sind die folgenden, welche auf Cauchysche A-Konstante sich beziehen:

	Atomrefraktion	Kritischer atomischer Formel n	Koëffizient Formel n^2
C	4·86	1·74	1·35
H	1·29	0·46	0·57
O'	3·71	0·97	0·87
O''	2·29	1·17	1·27
Cl	9·53	3·42	3·27
Erhöhung für eine doppelte Bindung $C=C$	2·00	0·72	0·88

Auch für die Formel n sind die kritischen Koëffizienten der Verbindungen die Summe der kritischen Koëffizienten der Atome. Zum Schluss bemerkt der Verfasser, dass die Thatsache, dass die Guyesche Regel besser für die n^2- als für die n-Formel sich bewährt, nichts erstaunliches hat, da die Formel n viel konstitutiver ist, während der kritische Koëffizient eine ganz additive Eigenschaft ist.

(Gazz. chimica italiana, T. XXIII, Vol. II. 1893.)

Über Mischkrystalle von Kobaltchlorid und Manganchlorid.

Von

W. Stortenbeker[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Versuche über die bekannte Farbenänderung der Kobaltchloridlösungen, welche ich in kurzem zu veröffentlichen beabsichtige, führten mich zur Darstellung von einigen Doppelverbindungen des genannten Salzes. Mit Manganchlorid erhielt ich dabei, je nach Zusammensetzung der Lösung und nach anderen schwerer zu beurteilenden Umständen, rote oder violette Krystalle, welche die beiden Komponenten in wechselnden Verhältnissen enthielten.

Der Gedanke an Mischkrystalle lag deshalb nahe. Die Analysen der beiden Arten von Krystallen führten mich weiter zur Überzeugung, dass das rote Salz aus $CoCl_2.6H_2O$ und $MnCl_2.6H_2O$, das violette aus $CoCl_2.4H_2O$ und $MnCl_2.4H_2O$ aufgebaut war, dass hier also ein Analogon des altbekannten Beispiels der isomorphen Sulfate von *Cu*, *Mg*, *Zn*, *Fe* u. s. w. ($CuSO_4.5H_2O$ mit $FeSO_4.5H_2O$, $CuSO_4.7H_2O$ mit $FeSO_4.7H_2O$) vorlag.

Die Erkenntnis der Mischbarkeit der genannten Sulfate ist vielfach mit der Geschichte des Isomorphismus selbst verknüpft[2]); sie fällt in der Hauptsache zu einer Zeit (1818), wo der Streit zwischen konstanten

---

[1]) Im Auszug mitgeteilt in der Sitzung vom 30. Dezember 1893 der Konink. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

[2]) Man sehe die trefflichen Darstellungen Arzrunis über diesen Gegenstand (Physikalische Chemie der Krystalle S. 77 ff., 165—168) und die daselbst angeführte Litteratur: Basilius Valentinus nach Kopp, Geschichte **4**, 170. — Monnet, De la Vitriolisation et de l'Alunation (1769). — Romé de l'Isle, Cristallographie S. 67 (1772). — Le Blanc, Journal de Phys. **31**, 93 (1787). — Bernhardi, Gehlens Journal **8**, 360 (1809). — Beudant, Ann. des Mines **3**, 239 u. 289 (1818). — Wollaston, Ann. of Phil. **11**, 283; Ann. Chim. Phys. **7**, 393 (1818). — Brochant de Villiers, Dict. des Sc. nat. de Strasbourg, T. 11, Artikel: Cristallisation (1819). — Mitscherlich, Ann. Chim. Phys. **14**, 172 (1820). — Marignac, Ann. des Mines (5) **9**, 1 (1856). — Lecoq de Boisbaudran, Ann. Chim. Phys. (4) **18**, 246. (1869).

und wechselnden Proportionen noch dann und wann aufloderte und wo E. Mitscherlichs berühmte Entdeckung noch nicht gemacht, wenigstens noch nicht veröffentlicht war. Kein Wunder also, dass diese Thatsachen zu verschiedenen Deutungen Anlass gaben. Auf Haüys Grundsatz fussend, nahm man im allgemeinen an, dass eine Substanz (z. B. Eisenvitriol) andre gleichsam zwingen kann ihre Krystallform anzunehmen, die anderen Substanzen aber dafür eine obgleich geringere Wirkung (meistens eine Verringerung der Flächenzahl) auf die ursprüngliche ausüben[1]). Während aber Beudant in den gemischten Krystallen „mélanges chimiques", d. h. Verbindungen in wechselnden Verhältnissen, sieht, will Wollaston — obgleich selbst die Schwierigkeiten dieser Deutung anerkennend — dieselben lieber als eine Art Doppelsalze auffassen. Mitscherlichs erste Abhandlung über die Beziehung zwischen Krystallform und chemische Zusammensetzung (1819—1820) bringt auf einmal Licht, auch in die Frage der isomorphen Sulfate. Er zeigt, dass die verschiedenen Hydrate desselben Salzes verschieden krystallisieren können, dass aber die wasserhaltigen Sulfate in einige Gruppen zerfallen, deren Glieder unter sich isomorph sind. Nur die isomorphen Hydrate können zusammen krystallisieren, und wenn scheinbare Ausnahmen von dieser Regel stattfinden, so enthält eins der Salze einen anderen Wassergehalt wie gewöhnlich. Auch gebraucht er zuerst den Ausdruck „krystallisiertes Gemisch" für Mischkrystalle (bekanntlich noch nicht das Wort „Isomorphismus"). Erst viel später erhielten Mitscherlichs Ansichten ihre volle Bestätigung, als die resp. mit Kupfer- und Eisenvitriol isomorphen Salze $FeSO_4.5H_2O$ und $CuSO_4.7H_2O$ aufgefunden wurden, ersteres von Marignac (1856), letzteres, und zwar nebst noch vielen anderen der früher nur in Mischkrystallen bekannten Sulfate, von Lecoq de Boisbaudran (1869). Marignac bereitete seine Krystalle durch Hinstellen der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Eisensulfats im Vakuumexsikkator, während Lecoq de Boisbaudran die seinigen aus stark übersättigten Lösungen durch Einimpfen eines der isomorphen Salze erhielt. Dass in den Mischkrystallen nur Hydrate mit demselben Wassergehalt und nur isomorphe Hydrate zusammentreten können, wurde u. a. noch von Rammelsberg[2])

---

[1]) **Beudant, l. c. S. 297: „Il est clair que si le sulfate de fer, déplacé dans sa cristallisation, a assez d'énergie pour paralyser en quelque sorte la cristallisation des sels qui lui sont mélangés, quelquefois en grande quantité, ceux-ci à leur tour doivent exercer une action sur lui."**

[2]) Pogg. Ann. **91**, 321 (1854).

betont und ist seit Retgers' Untersuchungen[1]) fast zur Gewissheit geworden. Vielleicht ist es eine der Ursachen, warum man ursprünglich die Bedeutung des Isomorphismus für die Chemie, und namentlich für die Atomgewichtsbestimmung, zu hoch anschlug, was nachher zu Enttäuschungen Anlass gab, dass gerade das zu Mitscherlichs Zeit am besten bekannte Beispiel von isomorphen Salzen eins der meist charakteristischen überhaupt war. Später ist meines Wissens kein so deutlicher Fall, wo alle bekannten Hydrate mit demselben Wassergehalt isomorph sind, aufgefunden worden, deshalb freute es mich, etwas derartiges bei $CoCl_2$ und $MnCl_2$ zu finden.

$CoCl_2.6H_2O$ krystallisiert in monoklinen Prismen, meistens durch ein positives und ein negatives Orthohemidoma und das Orthopinakoïd abgestumpft[2]).

$MnCl_2.4H_2O$ ist dimorph. Die gewöhnlichere (stabile, α) Form, von Rammelsberg[3]) gemessen, erscheint gemeinlich als platte, monokline, scheinbar sechseckige Krystalle, an welchen hauptsächlich das Orthopinakoïd, jedoch neben vielen anderen Flächen, entwickelt ist. Die labile (β) Form, von Marignac[4]) entdeckt, entsteht spontan in übersättigten Lösungen, welche auf 0°—10° abgekühlt sind, und ist ebenfalls monoklin, aber tafelartig nach dem basischen Pinakoïd.

$MnCl_2.6H_2O$ und $CoCl_2.4H_2O$ sind bis jetzt unbekannt.

Rote Mischkrystalle können entstehen aus Lösungen, welche auf 1 Mol. $CoCl_2$ bis 5 Mol. $MnCl_2$ enthalten. Dieselben zeigen sich dem $CoCl_2.6H_2O$ isomorph, mit steigendem Mangangehalt tritt aber das Orthopinakoïd mehr und mehr zurück, und zuletzt kann auch das + Hemidoma verschwinden; auch sind die Krystalle oft mehr nadelförmig: im Durchschnitt also eine Vereinfachung der Form, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an isomorphen Sulfaten. Gelegentlich finden sich aber auch Zwillinge: trapezförmige, dünne Platten, wahrscheinlich analog denjenigen von $CoCl_2.6H_2O$. An Mischkrystallen verschiedenen Ursprungs habe ich einige Kantenwinkel annähernd (auf ca. 1°) gemessen und mit Marignacs Messungen verglichen:

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 497. (1889).

[2]) Marignac, vgl. Rammelsberg, Krystall.-phys. Chemie **1**, 261.

[3]) Krystall.-phys. Chemie **1**, 261.

[4]) Ann. des Mines (5) **12**, 5 (1857).

Annähernde Zusammensetzung der Krystalle	Winkel	Gefunden für $CoCl_2.6H_2O$ mit $MnCl_2.6H_2O$	Gefunden für $CoCl_2.6H_2O$ (Marignac)
2 *Co* . 1 *Mn*	∞P, ∞P	76°9′	77°40′
4 *Co* . 1 *Mn*	$\infty P\infty$, $-P\infty$	131°	131°30′
2 *Co* . 1 *Mn*	$-P\infty$, $+P\infty$	105°2	105°55′

Die Mischkrystalle mit $6H_2O$ sind zerfliesslich, werden, namentlich wenn sie viel *Mn* enthalten und bei Erwärmung oder Berührung, bald trübe und sind dunkel bis heller rot. Die Analyse zeigte unzweideutig, dass dieselben aus $CoCl_2.6H_2O$ und $MnCl_2.6H_2O$ zusammengesetzt sind.

Berechnet[1]) in Gewichtsprozenten für $xMnCl_2.6H_2O + (100.x)CoCl_2.6H_2O$	Mischkrystalle mit 37.1 Prozentmoleküle *Mn*		Mischkrystalle mit 41.7 Prozentmoleküle *Mn*	
	Berechn. aus *Mn*	Gefunden	Berechn. aus *Mn*	Gefunden
Co 0 bis 24·8	15·72	15·76		
Mn 23·5 bis 0	8·61	—	9·69	—
Cl 30·3 bis 29·8	29·99	29·90	30·02	30·00
H_2O 46·2 bis 45·4				

Violette Mischkrystalle entstehen spontan aus Lösungen, welche mehr als 2 *Mn* auf 1 *Co* enthalten, können aber auch durch Einimpfen aus anderen, nicht zu viel von diesem Verhältnis abweichenden erhalten werden. Gut ausgebildet, zeigen sich dieselben als dünne, mehr oder weniger dunkelviolette, sechseckige Plättchen, von denen die Formähnlichkeit mit $MnCl_2.4H_2O$ gleich ins Auge fällt. Fasst man die Krystalle als dem (von Rammelsberg gemessenen) $MnCl_2.4H_2O$ analog auf, so ist an denselben hauptsächlich das Orthopinakoïd, weiter Klinopinakoïd und Klinodoma entwickelt. Weil die Dünnheit der Mischkrystalle leider eine Messung der Kantenwinkel nicht gestattete, habe ich an denselben und ebenfalls an $MnCl_2.4H_2O$ die Winkel von dem Umkreis des Sechsecks gemessen, also zwischen den Flächen von $P\infty$ und zwischen $\infty P\infty - P\infty$, beide auf $\infty P\infty$ projiziert. So fand ich für:

Mischkrystalle	$MnCl_2.4H_2O$ (α)
113°3	113°2
121°2	121°1

Das violette Salz ist sehr hygroskopisch, was bei dem grossen *Mn*-gehalt nicht erstaunlich, deshalb fallen die Analysen, namentlich die Chlorbestimmung, leicht etwas zu niedrig aus.

[1]) Bei der herrschenden Unsicherheit über das Atomgewicht von Kobalt habe ich *Co* = 59·1 angenommen.

Berechnet in Gewichtsprozenten für $x MnCl_2.4H_2O + (100.x) CoCl_2.4H_2O$	Mischkrystalle mit 75.3 Prozentmolek. *Mn*		Mischkrystalle mit 88 Prozentmolekülen *Mn*		Mischkrystalle mit 80 Prozentmolekülen *Mn*	
	Ber. aus *Mn*	Gef.	Ber. aus *Mn*	Gef.	Ber. aus *Mn*	Gef.
Mn 0 bis 27·7	20·78		24·4	—	22·12	—
Co 29·2 bis 0	7·34	7·17	3·57	3·78		
Cl 35·1 bis 35·8	35·66	35·41	35·74	35·89	35·7	35·41
H_2O 35·7 bis 36·4						

Nach den oben mitgeteilten Methoden von Marignac und Lecoq de Boisbaudran habe ich auch versucht, die unbekannten Hydrate $MnCl_2.6H_2O$ und $CoCl_2.4H_2O$, deren Existenz in den Mischkrystallen angenommen wird, herzustellen. Bis jetzt jedoch ohne Erfolg. Die labilen Hydrate könnten in übersättigten Lösungen entstehen durch Einimpfen eines isomorphen Salzes, $CoCl_2.4H_2O$ wohl am besten bei Temperaturen, die höher, $MnCl_2.6H_2O$ bei denen, die niedriger sind als die gewöhnliche. Manganchlorid kann leicht in übersättigten Lösungen erhalten werden, Kobaltchlorid fast gar nicht. Deshalb wird das Gelingen der Versuche mit Kobaltlösungen sehr in Frage gestellt, während auf der anderen Seite das $MnCl_2.6H_2O$ wohl besonders labil sein möchte, weil schon die roten Mischkrystalle so leicht trübe werden. Endlich trat bei niedriger Temperatur in Manganlösungen das labile Hydrat mit $4H_2O$ störend auf, so dass die Bereitung des $MnCl_2.6H_2O$ nur im Winter unter besonders günstigen Umständen gelingen könnte.

Durch Retgers' Untersuchungen[1]) sind die Beziehungen zwischen Mischbarkeit und Isomorphismus endgültig festgestellt. Später hat Bakhuis Roozeboom[2]) gezeigt, dass eine richtige Auffassung der Mischbarkeit in jedem besonderen Falle sehr gefördert wird durch Studien über das heterogene Gleichgewicht des Systems: Mischkrystalle-Lösung. Nach diesem Forscher verhalten sich Mischkrystalle, hinsichtlich der Phasenregel, als eine Phase von wechselnder Zusammensetzung, und es kann also nur von vollständig heterogenem Gleichgewicht die Rede sein, wenn gleichzeitig eine andere feste Phase — Doppelsalz oder eine andere Art Mischkrystalle — auftritt. Bei bestimmter Temperatur und konstantem Druck hat dann die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung. Für isomorphe Substanzen kann dieser Fall eintreten, wenn die Mischungsreihe eine Lücke zeigt, z. B. bei dem genau untersuchten Systeme: $KClO_3$ und $TlClO_3$[3]); die Mischkrystalle, welche

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 497; **4**, 593 u. s. w.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 504 531; **10**, 145.

[3]) Diese Zeitschr. **8**, 531.

die Lücke begrenzen, können dann nebeneinander und neben einer Lösung von bestimmter Zusammensetzung unverändert bestehen bleiben. Weitere Beispiele derselben Erscheinung sind neulich von Fock[1]) und Muthmann und Kuntze[2]) untersucht. Isodimorphe Substanzen ($NaNO_3$ mit $AgNO_3$; $FeSO_4.7H_2O$ mit $MgSO_4.7H_2O$) scheinen fast immer Mischungsreihen mit einer Lücke zu liefern und also ebenfalls in diese Gruppe zu gehören; hier ist aber noch eine andere Auffassung möglich, auf welche unten zurückzukommen sein wird.

Ein anderer Fall tritt auf bei $CoCl_2$ und $MnCl_2$, wo zwei verschiedene (gemischte) Hydrate mit $6H_2O$ und mit $4H_2O$ an dem Gleichgewicht teilnehmen können, und wo also ein vollständig heterogenes Gleichgewicht bei konstantem Druck möglich sein wird zwischen der Lösung $MnCl_2 - CoCl_2 - H_2O$, den Mischkrystallen $MnCl_2.4H_2O$ mit $CoCl_2.4H_2O$ und den Mischkrystallen $MnCl_2.6H_2O$ mit $CoCl_2.6H_2O$. Zur genaueren Untersuchung des letztgenannten Systems und zur näheren Begründung der Mischbarkeit von $CoCl_2$ und $MnCl_2$ habe ich die Krystalle aus gemischten Lösungen verschiedener Zusammensetzung analysiert[3]), die

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 657.

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **23**, 368.

[3]) Ein Wort über den Gang der Analyse darf nicht fehlen, weil die Trennung des *Co* und *Mn* nicht eben einfach ist. Von den verschiedenen Methoden, welche ich versucht habe, gefiel mir die von Hampe [Chemikerzeitung S. 1083. (1885)]: Kochen mit Kaliumchlorat und starker Salpetersäure in grossem Überschuss und Titrieren des ausgefällten MnO_2 mittels Oxalsäure oder Ferrosulfat und Chamäleon, am besten. Eine derartige Methode mittels H_2O_2 in ammoniakalischer Lösung ist von Jannasch (Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **43**, 402; Ber. **24**, 3204. 3945) leider noch nicht vollständig beschrieben worden. Dieselbe erfordert aber grosse Quantitäten der verschiedenen Reagentien und das ausgefällte Manganoxyd hat keine genau bestimmte Zusammensetzung, kann also nicht titriert werden, während auch die Zulässigkeit dasselbe als Mn_3O_4 zu wägen, bei der Schwierigkeit des richtigen Auswaschens, in Frage gestellt werden möchte. Auch Carnot (Compt. rend. **116**, 1295. 1375) hat beide Methoden in der letzten Zeit beschrieben. Die Methode von Hampe giebt nicht unmittelbar eine genaue Trennung, wie der Verfasser angiebt; das erhaltene Oxyd muss also wieder in Salpetersäure mittels wenig Oxalsäure gelöst und die Trennung wiederholt werden. Sie giebt weiter nur bei grossem Überschuss von HNO_3 (z. B. 100 cm^3 von 1·4 auf 100 mg *Mn*) genaue Resultate und ist es jedenfalls geboten, die Waschflüssigkeiten einzudampfen und den Rückstand nochmals mit HNO_3 und $KClO_3$ zu kochen, um zu sehen, ob vollständige Ausfällung des MnO_2 erreicht ist.

Das Kobalt kann in einer anderen Probe elektrolytisch nach Classen (bei grossem Überschuss von Ammonoxalat) bestimmt werden. Stark *Mn*-haltige Lösungen (mehr als etwa 50%) geben jedoch auf diese Weise ungenaue Resultate; man ist deshalb gezwungen, den Rückstand der Manganbestimmung ein paarmal

Krystallisation aber so zu leiten versucht, dass in jedem Fall das Salz sich nur in sehr kleinen Quantitäten und sehr langsam absetzte. Natürlich wurde bei Lösungen, welche beide Arten von Mischkrystallen liefern konnten, und ausserdem immer bei den violetten, deren Lösung leicht übersättigt bleibt, ein Teilchen von der gewünschten Form eingeimpft. Die so erhaltenen Krystalle gaben in verschiedenen Fällen ziemlich übereinstimmende Zahlen. Die Temperatur bewegte sich während der Versuche zwischen 15° und 20°. Die Farbe der gesättigten gemischten Lösungen war anfangs rot, wurde aber bei steigendem Mangangehalt mehr und mehr violett; die Farbe änderte sich ganz kontinuierlich. Den Wassergehalt der gesättigten Lösungen habe ich bis jetzt nicht untersucht, hoffe jedoch in einer folgenden Abhandlung auf diesen Punkt zurückzukommen. Die erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Mol. $MnCl_2$ auf 1 Mol. $CoCl_2$		Prozentmoleküle $MnCl_2$	
Lösung	Krystalle	Lösung	Krystalle
Rote Mischkrystalle ($CoCl_2.6H_2O$ mit $MnCl_2.6H_2O$).			
0·25	0·08	20	7·3
0·50	0·18	33·3	15·4
0·75	0·20	42·9	16·8
1·—	0·28	50	21·8
1·33	0·45	57·1	31·4
2·—	0·59	66·7	37·1
3·—	1·02	75	50·4
Violette Mischkrystalle ($CoCl_2.4H_2O$ mit $MnCl_2.4H_2O$).			
1·75	2·8	63·6	73·5
2·—	2·9	66·7	74·1
3·—	4·4	75	81·5
5·—	6·4	83·3	86·5
10·—	10·6	90·9	91·4
11·—	11·6	91·7	92·1

Vollständig heterogenes Gleichgewicht besteht bei konstantem Druck und bei 15° zwischen den Phasen:

$$CoCl_2 \sim 2{\cdot}0\, MnCl_2 \sim 29{\cdot}0\, H_2O$$
$$CoCl_2.6H_2O + 0{\cdot}59\, MnCl_2.6H_2O$$
$$CoCl_2.4H_2O + 2{\cdot}9\, MnCl_2.4H_2O.$$

mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen, jedesmal die Schwefelsäure abzurauchen (um alle Chlorate und Nitrate zu entfernen) und dann zu elektrolysieren. Meistens hat mir aber, nachdem einmal die Natur der Salze festgestellt war, die Manganbestimmung genügt.

Über den Wassergehalt der Salze giebt schon eine Chlorbestimmung Aufschluss (siehe die Tabellen auf S. 253, 254).

Die Figur, deren Bedeutung ohne weiteres deutlich sein wird, giebt eine Vorstellung von den verschiedenen möglichen Gleichgewichtszuständen. Es erhellt daraus, dass beide Arten von Mischkrystallen wahrscheinlich zu denjenigen gehören, welche eine Mischungsreihe ohne Lücke liefern und zwar zu der in dieser Abteilung von Bakhuis Roozeboom[1]) als „Fall I" unterschiedenen Gruppe, das heisst: die beiden Kurven *OCP* und *PDO* schneiden die Gerade *OP* nicht zwischen *O* und *P*, und deshalb wird die Kurve des osmotischen Druckes für die gesättigte Lösung von Mischkrystallen, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich ändert von 0 bis 100 Prozentmoleküle *Mn*, kein Maximum oder Minimum zeigen. Weiter lässt sich daraus nach Bakhuis Roozeboom folgern, dass der osmotische Druck einer gesättigten Lösung von $MnCl_2.6H_2O$ grösser sein würde als derjenige von $CoCl_2.6H_2O$, aber umgekehrt derjenige von $CoCl_2.4H_2O$ grösser als der von $MnCl_2.4H_2O$. Leider haftet diesen Schlüssen insofern einige Unsicherheit an, als ein Abschnitt der Kurven *OCP* und *PDO* labile Zustände vorstellt, von denen nur ein Teil verwirklicht werden kann, während in dem übrigen unbekannte Komplikationen auftreten können. In Bezug auf violettes Salz gesättigte Lösungen, mit niedrigerem Mangangehalt als dem des vollständigen Gleichgewichts, sind übersättigt gegen rotes Salz, also diesem gegenüber labil; während umgekehrt in Bezug auf Salz mit $6H_2O$ gesättigte Lösungen, von höherem Mangangehalt als 66·7 Mol. % $MnCl_2$, übersättigt und labil sind gegen Salz mit $4H_2O$. Es gelingt aber viel leichter die Lösungen übersättigt zu halten gegen violettes, als gegen rotes Salz (vergl. das diesbezügliche Betragen der reinen Salze), weshalb das zu verwirklichende labile Stück von *OCP* grösser als von *PDO*.

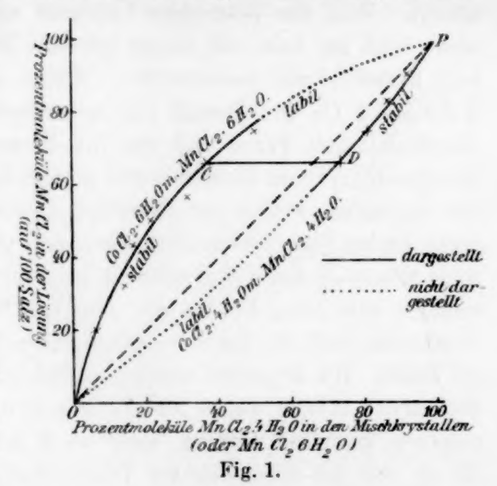


Fig. 1.

Bis jetzt haben wir die β-Form des $MnCl_2.4H_2O$, welche nach Marignac isomorph mit $FeCl_2.4H_2O$, ganz ausser acht gelassen. Dieselbe entsteht leicht spontan in gegen $MnCl_2.4H_2O$ (α) übersättigten

[1]) Diese Zeitschr. 8, 504. 1891.

Lösungen zwischen 0° und 10°. Es waren also auch Mischkrystalle in der β-Form zu erwarten, und diese Erwartung hat sich vollständig bestätigt. Weil das isomorphe Ferrosalz unter gewöhnlichen Umständen nicht labil ist, habe ich zuerst versucht Mischkrystalle von Ferrochlorid und Kobaltchlorid darzustellen. Mischt man Lösungen im Verhältnis 3 *Fe* auf 1 *Co* und dampft ein, so entstehen schöne Mischkrystalle von blassviolettroter Farbe und von der Form des $FeCl_2.4H_2O$. Auch mit Manganchlorid und Kobaltchlorid gelingt es, aber natürlich nicht immer. Die Lösungen, welche zur Bereitung der violetten α-Mischkrystalle gedient hatten (am besten diejenigen mit viel Mangan, sonst tritt leicht rotes Mischsalz mit $6H_2O$ störend auf), setzten, nach weiterem Einengen, spontan oder beim Impfen mit $MnCl_2.4H_2O$ (β) in der Kälte oft ein violettrotes Salz ab, das die eigentümliche Rautenform des $MnCl_2.4H_2O$ (β) zeigte. Die Krystalle wurden analysiert, dieselben enthielten 80·9 % Mol. $MnCl_2.4H_2O$ gegen 83·3 % Mol. $MnCl_2$ in der Lösung, während sich aus derselben Lösung, wenn auch in weniger konzentriertem Zustande und bei etwas höherer Temperatur, α-Mischsalz mit 86·5 % Mol. absetzen konnte (vgl. die Tabelle). Die β-Mischkrystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur den α-Mischkrystallen gegenüber wohl immer labil. Eine einzige Analyse gestattet natürlich nicht den Zusammenhang von den β-Krystallen mit den übrigen in der Figur anzugeben.

Die Mischkrystalle aus Kobaltchlorid und Manganchlorid mit $6H_2O$ und mit $4H_2O$ sind zwar aus denselben Substanzen zusammengesetzt, aber von verschiedenem Wassergehalt und deswegen auch von verschiedener Krystallform. Der Fall, dass die beiden Arten von Mischkrystallen denselben Wassergehalt (der auch null sein kann), aber dennoch verschiedene Krystallform haben (isodimorphe Substanzen), wird jedoch voraussichtlich dem beschriebenen analog sein. Von diesem Standpunkt aus gestaltet sich das Gleichgewicht: Mischkrystalle-Lösung, etwas einfacher, als wenn man, wie bisher geschehen, die Mischungsreihe als eine einzige Reihe mit einer Lücke auffasst. Bakhuis Roozeboom deutet schon darauf hin, wenn er (diese Zeitschr. **8**, 529) sagt, dass die Konzentration der beiden Bestandteile in der Lösung im allgemeinen für beide Arten von Mischkrystallen eine andere Funktion ihrer Zusammensetzung sein wird.

Nehmen wir als Beispiel die rhombischen und monoklinen Mischkrystalle von $FeSO_4.7H_2O$ und $MgSO_4.7H_2O$, über welche von Rammelsberg und Retgers Beobachtungen vorliegen. Fig. 2 giebt eine Vorstellung des Gleichgewichts: Salz-Lösung, soweit sich eine solche aus

Rammelsbergs Versuchen ableiten lässt und unter der Voraussetzung, dass beide Arten von Mischkrystallen eine Mischungsreihe ohne Lücke von 0—100 % Mol. *Fe* liefern würden, wenn nicht die Teile *AS* und *BR* labil wären. Bei *A* und *B* haben die Lösungen, welche neben beiden Arten von Krystallen bestehen können, gleiche Zusammensetzung und tritt deshalb vollständig heterogenes Gleichgewicht auf. Retgers erklärt rhombische Krystalle von 0—17 % Mol. *Fe* und monokline von 43—100 % Mol. erhalten zu haben, während Rammelsberg auch solche in rhombischer Form mit 25 % Mol. *Fe* dargestellt hat; dieses erklärt sich ungezwungen aus der Figur, weil aus Rammelsbergs Versuchen deutlich hervorgeht, dass das Salz mit 25 % Mol. *Fe* sehr gut labil sein konnte.

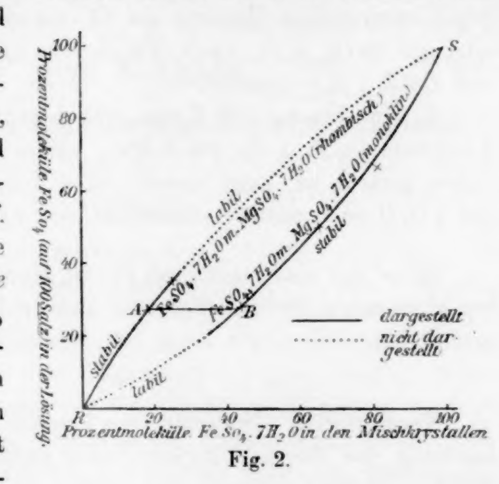


Fig. 2.

Schliesslich werde ich aus dieser Abhandlung noch einige Folgerungen ziehen, welche für die Chemie des Kobalts von Interesse sind:

1. Kobaltchlorid kann die folgenden Hydrate liefern: $CoCl_2.H_2O$ (blassviolett), $CoCl_2.2H_2O$ (violettrosa), $CoCl_2.4H_2O$ (α) (wahrscheinlich violett), $CoCl_2.4H_2O$ (β) (wahrscheinlich violettrot), $CoCl_2.6H_2O$ (rot). Die beiden Hydrate mit $4H_2O$ sind nur in Mischkrystallen bekannt, aus diesen ist ihre wahrscheinliche Farbe abgeleitet[1]).

2. Eins der zuverlässigsten Beispiele von wahrem Isomorphismus ist das der Sulfate von *Co*, *Mn*, *Fe*, *Mg*, *Cu* u. s. w., welches alle Hydrate und Doppelverbindungen der genannten Salze umfasst. Das Auftreten eines analogen Falles bei den Chloriden von *Mn* und *Co*, während $CoCl_2.6H_2O$ mit $NiCl_2.6H_2O$ (Marignac) und $MnCl_2.4H_2O$ (β) mit $FeCl_2.4H_2O$ (Marignac) isomorph sind, verknüpft die Metalle *Co*, *Mn*, *Fe*, *Ni* aufs neue, in dem Sinne, dass die Chloride $CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$ wahrscheinlich alle als isomorphe Hydrate mit H_2O, $2H_2O$, $4H_2O$ (α), $4H_2O$ (β), $6H_2O$ auftreten können, sei es auch nur in Mischkrystallen. Isomorphe Doppelverbindungen der genannten

[1]) Vergl. Retgers, Diese Zeitschr. 8, 6.

Chloride sind auch bekannt, z. B. die von Chassevant[1]) neulich beschriebenen Verbindungen: $MnCl_2.LiCl.3H_2O$, $CoCl_2.LiCl.3H_2O$ u. s. w.

Merkwürdig ist es weiter, dass die von Bakhuis Roozeboom so genau untersuchten Hydrate des Chlorcalcium ebenfalls die Zusammensetzung: $CaCl_2.H_2O$, $CaCl_2.2H_2O$, $CaCl_2.4H_2O$ (α), $CaCl_2.4H_2O$ (β) und $CaCl_2.6H_2O$ haben.

3. Eine Lösung von Kobaltchlorid und Manganchlorid in richtigem Verhältnis (z. B. 1 *Co* auf 5 *Mn*), welche in konzentriertem Zustande violett gefärbt ist, kann sowohl rotes Hydrat mit $6H_2O$, wie violettes mit $4H_2O$ oder endlich violettrotes mit $4H_2O$ absetzen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Bakhuis Roozeboom Dank zu sagen für das Interesse, das er für diese Arbeit fortwährend gezeigt hat.

Nachschrift. Während des Druckes erhielt ich die jüngste Abhandlung des Herrn Retgers (diese Zeitschr. **15**, 529), welche viele interessante Beobachtungen, auch über die isomorphen Sulfate, bringt. Herr Retgers hat u. a. die Mischkrystalle von isodimorphen Sulfaten genauer untersucht, die sogen. Grenzwerte der Mischungsreihen bestimmt und auf die Veränderlichkeit derselben in übersättigten Lösungen hingewiesen.

Nur möchte ich dazu bemerken, dass der Ausdruck: Grenzwert seine Bedeutung verliert, wenn derselbe auf die Zusammensetzung der zufällig erhaltenen labilen Mischkrystalle angewendet wird (S. 560), und möchte vorschlagen denselben für die Grenze der stabilen zu reservieren, also für die Zusammensetzung derjenigen Mischkrystalle, welche, bei bestimmter Temperatur, in Gegenwart einer anderen Art mit der gemeinschaftlichen Lösung in Gleichgewicht sein können.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **30**, 5. 1893.

Delft, 12. Dezember 1894.

Eine neue Methode zur Bestimmung isosmotischer Konzentrationen.

Von

H. Köppe.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die vorliegende Arbeit entstand während der Prüfung eines Apparates zur Bestimmung des Volumens der roten Blutkörperchen, der von Hedin[1]) zuerst beschrieben und Hämatokrit genannt wurde. Schon die ersten Versuche mit diesem von Gärtner[2]) modifizierten Apparate zeigten die Abhängigkeit des Volumens der Blutscheiben von der Konzentration der verwendeten Lösung und führten mich zum Studium der Gesetze des „osmotischen Drucks" und der „Theorie der Lösungen"[3]). Diese gaben mir immer wieder eine Erklärung der erhaltenen Resultate, deren scheinbare Unbeständigkeit Zweifel an der Brauchbarkeit des Apparates erweckte und andre Autoren zu rechtfertigen schien, welche den Apparat wegen der „falschen Resultate" ausser Gebrauch setzen wollen. Demnach erscheint die Arbeit nicht unternommen zur Bestätigung der Theorie, aus der die Resultate sich im voraus ableiten liessen, sondern die von mir gemachten Beobachtungen führten dazu, die Resultate mit den Forderungen der Theorie zu vergleichen und die Richtigkeit der theoretischen Erklärung durch Variierung der Versuche zu prüfen.

Die Kardinalforderung, die Wirkung des „osmotischen Drucks einer Lösung" zum Ausdruck zu bringen, nämlich die Anwesenheit einer „halbdurchlässigen Wand", kann bei Verwendung roter Blutkörperchen als erfüllt angenommen werden, da dem Protoplasma eben diese Eigenschaft zukommt. Für die Anwesenheit einer halbdurchlässigen Wand

---

[1]) Skandinavisches Archiv für Physiologie **2.** 1890.

[2]) Beschrieben von Friedheim, Berl. klin. Wochenschrift 1893. 4.

[3]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. — de Vries, Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik **14,** 427 ff. 1884. — van't Hoff, Diese Zeitschr. 1887, S. 481. — Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie. Leipzig 1891. — Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1893.

(gleichviel ob dies eine „Membran“ ist oder eine „hyaline Schicht“ oder „schleimige Masse“ [Hautschicht Pringsheims] oder dergl.) spricht auch die chemische Analyse der Blutzellen und des Plasmas, d. i. die Flüssigkeit, in der die Zellen schwimmen. Nach C. Schmidt[1]) enthalten die Blutzellen des Menschenblutes kein Chlornatrium, schwimmen aber im Plasma, von dem 1000 g 5·546 g Chlornatrium enthalten; die roten Blutkörperchen enthalten in 1000 g 3·679 g Chlorkalium und 681·63 g Wasser, sind also durchtränkt mit einer 0·54-prozentigen Chlorkaliumlösung, während das Plasma nur eine 0·039-prozentige Chlorkaliumlösung enthält. In der gleichen Weise sind die Verhältnisse der andern Salze verschieden in den Zellen und dem Plasma. Es muss also etwas da sein, das den Austausch zwischen den Salzen der Blutzellen und denen des Plasmas hindert. Eben dieser Zustand aber entspricht dem bei halbdurchlässigen Wänden beobachteten und wird durch diese erklärt[2]). Die bekannte Thatsache des Quellens der roten Blutscheiben im Wasser und des Schrumpfens in starken Salzlösungen ist also als die Folge der Differenz des osmotischen Drucks der Zellflüssigkeit und der sie umgebenden Salzlösung anzusehen. Ist die Flüssigkeit in der Zelle konzentrierter als die umgebende, so zieht sie Wasser an, die Zelle quillt, im umgekehrten Falle schrumpft die Zelle. Durch diese Volumensänderungen erweist sich die Zelle als ein Indikator für die Lösungen, in denen sie schwimmt, und ein Apparat, der diese Änderungen des Volumens der roten Blutkörperchen nachweist, ist demnach geeignet zum Vergleichen verschiedener Salzlösungen.

Ein solcher Apparat ist nun der Hämatokrit: In einem Röhrchen wird ein bestimmtes Quantum Blut mit $2^1/_2$-prozentiger Kaliumbichromatlösung gemischt zentrifugiert, und dadurch werden die roten Blutscheiben isoliert. Aus dem Vergleich des Quantums der vom Plasma gesonderten Blutkörperchen und dem Quantum des zum Versuch verwendeten Blutes ergiebt sich der Volumenanteil[3]) der Körperchen am

[1]) Citiert nach Bunge, Physiologische Chemie S. 223. Leipzig 1894.

[2]) Diese Annahme wird durch die Experimente Hamburgers nicht widerlegt. Hamburger (Diese Zeitschrift 6, 319) fand zwar die roten Blutkörperchen für Salze permeabel, doch arbeitete er mit defibriniertem Blute, welches teilweise schon alt war, und liess die Salzlösungen stundenlang auf dasselbe einwirken. Bei meinen Versuchen wurde ausschliesslich lebendes Blut von mir selbst verwendet, und die Versuchsdauer betrug höchstens $^1/_2$ Stunde, findet also wirklich ein Austausch der Salze zwischen Plasma und Körperchen statt, so kann er nur gering sein.

[3]) Volumenanteil ist in dem Sinne zu verstehen wie etwa 1 Liter Körner, die Zwischenräume zwischen den einzelnen Körperchen mitgerechnet.

Gesamtblute. Zu osmotischen Versuchen geeignet wurde der Apparat jedoch erst in der von mir wesentlich vereinfachten Form[1]).

Der Apparat (Fig. 1) besteht aus einer ca. 7 cm langen 100-teilig graduierten Pipette (*a*) aus Thermometerrohr, an welches ein kleiner Trichter geblasen ist, und einem Verschluss aus zwei Metallplatten (*b* u. *c*), die, durch einen federnden Bügel (*d*) beweglich verbunden, die Pipette zwischen sich einklemmen. Beide Platten tragen Gummischeibchen, damit der Druck auf die Pipette gleichmässig und elastisch wird, die Fussplatte ausserdem noch eine aus Kork, um den Verschluss dicht zu machen. Zum Gebrauch[2]) wird die Pipette durch ein passendes Stück Gummischlauch mit einer Pravazspritze verbunden (Fig. 2). Durch

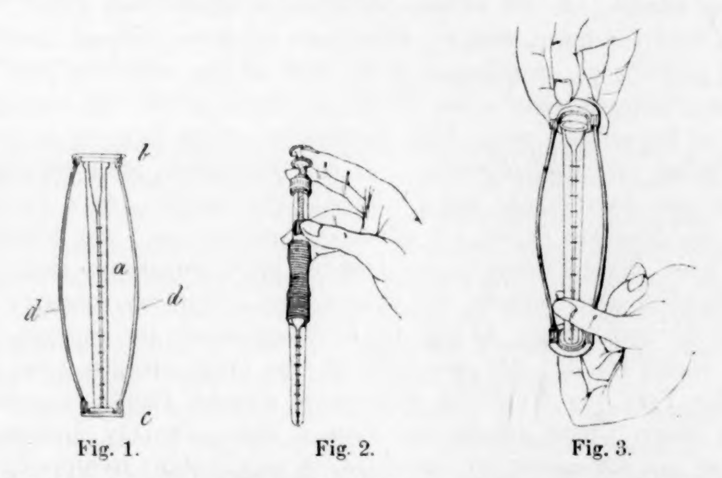


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

leises Lüften des Spritzenstempels wird von dem aus einem Stich in die Fingerkuppe quellenden Blutstropfen Blut bis zu einem beliebigen Teilstrich aufgesaugt, die Spitze vom anhaftenden Blute gereinigt und sofort $2^1/_2$-prozentige Kaliumbichromatlösung nachgesogen, die sich im Trichter mit dem Blute mischt. Nunmehr presst die linke Hand das Fussende des Verschlusses gegen die Spitze der Pipette an (Fig. 3), die rechte entfernt die Spritze, mischt mit einer blanken Nadel Blut und Salzlösung noch inniger und schliesst die Pipette. In einer kleinen Holzhülse wird die Pipette dann in die Zentrifuge gebracht und zentrifugiert, wozu ich mich der Kreiselzentrifuge bediente, die F. Hugershoff, Leipzig, liefert. Die Blutkörperchen als schwere Körper sammeln sich an der Peripherie und bilden in der Röhre eine scharf abgegrenzte

[1]) Vergl. Münchner mediz. Wochenschrift 1893. 24.

[2]) Über einige Winke beim Gebrauch des Apparates siehe Anhang.

dunkelrote Säule. Es wird so lange zentrifugiert, bis diese Säule sich nicht mehr verkleinert. Aus der Länge der Blutkörperchensäule und der Länge der aufgesaugten Blutsäule ergiebt sich, wieviel Prozent des Raumes die Blutkörperchen im Blute einnehmen. Z. B. es waren n Teilstriche Blut aufgesogen worden, nach dem Zentrifugieren reichte die dunkelrote Säule der Blutkörperchen bis zum Teilstrich m, dann beträgt der Anteil der Blutkörperchen am Gesamtvolumen des Blutes $\frac{100\,m}{n}$ %.

Von Einfluss auf die mit dem Hämatokrit erhaltenen Werte sind nun drei Faktoren: 1. die Konzentration der Salzlösung, die als Verdünnungsflüssigkeit dem Blute zugesetzt wird; diese kann genau angegeben werden, 2. die Grösse der Zentrifugalkraft; von dieser kann man wohl annehmen, dass sie die gleiche ist, wenn jedesmal gleich oft und gleich lange zentrifugiert wird, doch ist das eben nur eine Annahme; dagegen wirkt sicher die gleiche Kraft auf die Blutkörperchen zweier Blutproben, wenn diese gleichzeitig, gleich lange in derselben Zentrifuge zentrifugiert werden; 3. das Blut selbst; auch von diesem kann man zwei Proben als gleichwertig erst ansehen, wenn sie nicht nur von derselben Person zur selben Zeit, sondern auch von demselben aus einer Wunde freiwillig ausrinnenden Blute entnommen sind. Die Einfachheit sowie schnelle und sichere Handhabung des Apparates ermöglicht nach einiger Übung die Erfüllung dieser Bedingungen. Da nur wenige (ca. 15—25) cmm Blut für eine Probe genügen, kann man in der That von demselben Blutstropfen mehrere Proben entnehmen; nach einiger Übung gelangt man dazu, in kurzer Zeit (10 Minuten genügten mir schliesslich zur Entnahme von acht Proben) mehrere Proben aufzunehmen, und nun kann man diese gleichzeitig in derselben Zentrifuge zentrifugieren. Aus dem gesagten geht aber auch hervor, dass man zunächst immer nur die Proben eines Versuchs miteinander vergleichen kann; für diese aber muss der Apparat, soll er überhaupt brauchbar sein, gleiche Resultate ergeben, denn diese Proben sind 1. von demselben Blute, 2. mit derselben Lösung gemischt und 3. mit derselben Kraft zentrifugiert.

Bei der Bestimmung der Fehlergrenze kommen nur die Fehler der Ablesung in Betracht, da andere wie Gerinnselbildung oder dergl. leicht erkannt werden und den Versuch ungültig machen. Beim Ablesen mit der Lupe lässt sich $^1/_4$ Teilstrich noch bestimmen. Zwei Ablesungen sind erforderlich: die Länge der Blutsäule und die Länge der Blutkörperchensäule, folglich liegen Unterschiede über $^1/_2$ Teilstrich ausserhalb der Fehlergrenze. Die Prüfung des Apparates wurde mit der vor-

geschriebenen $2^1/_2$-prozentigen Kaliumbichromatlösung (2·5 g Kal. bichrom., 97·5 ccm Wasser) begonnen, in der die Blutscheiben ihre Gestalt nicht verändern, wenigstens unter dem Mikroskop nicht nachweisbar verändern.

1. Versuch (3 Pipetten). $2^1/_2$ %ige Kaliumbichromatlösung.

Pipette Nr.		I.	II.	III.
Blutsäule bei Teilstrich		76·0	100·0	70·0
Blutkörperchensäule		38·0	50·0	35·0
Blutkörperchen	Vol. %	50·0	50·0	50·0

2. Versuch (4 Pipetten). $2^1/_2$ %ige Kaliumbichromatlösung.

Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	100·0	60·0	62·0	97·0
Blutkörperchensäule	49·0	29·0	30·5	47·5
Vol. %	49·0	49·16	49·19	48·96

In Versuch 1. herrscht vollkommene Übereinstimmung der Proben, im 2. Versuch beträgt der grösste Unterschied zwischen zwei Proben 0·23 Vol.-Prozent, der liegt innerhalb der Fehlergrenze. (Zwischen Versuch 1. und 2. kann natürlich keine Übereinstimmung verlangt werden, da ja zu beiden verschiedenes Blut benutzt wurde; der geringe Unterschied von 1 Vol.-Prozent zwischen beiden ist Zufall; der Unterschied zwischen verschiedenem Blut auch desselben Menschen, z. B. von verschiedenen Tagen, kann bis 8 Vol.-Prozent betragen.)

Verdünne ich nun Blut mit einer andern als der $2^1/_2$-prozentigen Lösung, so war bei den unregelmässigen Formveränderungen, die man in solchen Lösungen unter dem Mikroskop beobachtet, nicht von vornherein anzunehmen, dass die Blutkörperchen, wenn auch eine Änderung ihres Volumens natürlich zu erwarten war, sich in allen Proben gleichmässig ändern würden. Versuche zeigten, dass dies doch der Fall ist.

3. Versuch (4 Pipetten). 5 %ige Kaliumbichromatlösung.

Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	87·0	94·0	99·0	70·0
Blutkörperchensäule	38·0	41·0	43·0	36·5
Vol. %	43·9	43·6	43·4	43·5

4. Versuch. (4 Pipetten). 2 %ige Kaliumbichromatlösung.

Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	85·0	99·0	99·0	96·0
Blutkörperchensäule	48·5	57·0	56·5	55·5
Vol. %	57·0	57·5	57·0	57·2

Hiernach entspricht also der Apparat den gestellten Anforderungen. Bei Erfüllung der Bedingungen: gleiches Blut, gleiche Mischflüssigkeit und gleiche Zentrifugalkraft erhalten wir gleiche Werte für die verschiedenen Proben. Bei Untersuchung desselben Blutes gleichzeitig mit verschieden starken Lösungen findet sich, wie nach der Einleitung und den Versuchen 1—4 zu erwarten, dass der hohen Konzentration ein kleines Volumen, der niedern ein grösseres Volumen entspricht.

5. Versuch (4 Pipetten). Kaliumbichromatlösung

	1,75%	2·5%	3·5%	5·25%
Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	79·0	100·0	100·0	99
Blutkörperchensäule	48·5	49·5	44·0	40·0
Vol. %	61·5	49·5	44·0	40·4

6. Versuch wie 5.	1·75%	2·5%	3·5%	5·25%
Blutsäule	81·0	78·0	99·0	50·5
Blutkörperchensäule	51·0	40·0	45·5	21·5
Vol. %	62·9	51·1	45·9	42·5

Nach diesen Versuchen mit Kaliumbichromatlösungen zeigt sich das Volumen der roten Blutscheiben abhängig von der Konzentration der Lösung, für eine bestimmte Konzentration aber konstant. Wie verhalten sich nun die Blutkörperchen bei Verwendung von Lösungen anderer Salze?

7. Versuch (4 Pipetten). 5·5%ige Magnesiumsulfatlösung.

Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	98·0	100·0	74·0	94·0
Blutkörperchensäule	51·5	52·5	39·0	49·5
Vol. %	52·5	52·5	52·7	52·6

8. Versuch (4 Pipetten). 3%ige Ferrocyankaliumlösung

Blutsäule	100·0	100·0	97·0	94·0
Blutkörperchensäule	55·0	54·5	53·0	51·5
Vol. %	55·0	54·5	54·6	54·7

9. Versuch (4 Pipetten). Magnesiumsulfatlösung.

	3·7%	5·5%	7·4%	11%
Blutsäule	89·0	97·0	99·0	100·0
Blutkörperchensäule	53·5	50·0	45.0	40·0
Vol. %	60·0	51·5	45·4	40·0

10. Versuch (4 Pipetten). Kaliumbromidlösung

	1·2%	1·75%	2·4%	3·5%
Plutsäule	78·0	87·0	75·0	95·0
Blutkörperchensäule	53·0	45·0	33·0	39·0
Vol. %	67·9	51·7	44·0	41·0

Nach diesen Versuchen (die in grösserer Zahl mit einer Reihe von Salzen angestellt wurden, doch infolge ihrer Anordnung zu keinem anderen bemerkenswerten Resultate führten und darum nicht alle angeführt zu werden verdienen) geht hervor, dass allgemein in Salzlösungen, sofern diese durch ihre chemischen Eigenschaften nicht zerstörend auf die Blutscheiben einwirken, die roten Blutkörperchen ihr Volumen entsprechend der Konzentration der Lösung ändern, nämlich in stärkeren Lösungen kleiner, in schwächeren Lösungen grösser werden, dagegen in derselben Lösung ein konstantes Volumen zeigen.

Nach den Erwägungen in der Einleitung sind nun diese Volumenänderungen als die Wirkung des osmotischen Drucks resp. Druckunterschiedes der Lösungen anzusehen. Deshalb müssen Lösungen, in denen die Blutzellen das gleiche Volumen zeigen, gleichen osmotischen Druck besitzen, demnach isosmotische genannt werden. Die Frage, welches die Salzlösungen sind, in denen die Blutscheiben ihr wirkliches Volumen, d. i. das, welches sie im Plasma besitzen, behalten, lasse ich hier unerörtert. Die osmotische Kraft des Plasmas unterliegt merklichen Schwankungen und ist deswegen sowohl, als auch weil es leicht gerinnt, als Vergleichsflüssigkeit nicht zu gebrauchen. Hierzu wurde vielmehr die $2^1/_2$-prozentige Kaliumbichromatlösung gewählt (der allerdings in den meisten Fällen die gleiche osmotische Kraft wie dem Plasma zukommt). Zunächst galt es nun, „die der $2^1/_2$-prozentigen Kaliumbichromatlösung isosmotischen Konzentrationen“ anderer Salze zu bestimmen. (Der Kürze wegen seien diese in der Folge als „isosmotische Lösung“ des betr. Salzes bezeichnet.) Hierbei wurde folgendermassen verfahren.

Die Blutproben wurden zunächst mit einer beliebigen Konzentration des zu untersuchenden Salzes und der $2^1/_2$-prozentigen Kaliumbichromatlösung zentrifugiert; war das Volumen der Blutscheiben in der Kaliumbichromatlösung grösser als in der anderen Salzlösung, so war die Konzentration von dieser zu hoch und umgekehrt. Nun wurde mit zwei anderen Konzentrationen des Salzes zentrifugiert, von denen die eine voraussichtlich ein grösseres, die andere ein kleineres Volumen als die Kaliumbichromatlösung bewirkte. Lag nun die isosmotische Lösung zwischen den beiden Probekonzentrationen, so wurden diese in ihrer Konzentration einander genähert, bis die isosmotische gefunden. In der Regel genügten 4—5 Versuche zu einer Bestimmung. Ein Beispiel möge die Methode veranschaulichen.

Bestimmung der isosmotischen Lösung von Magnesiumsulfat.

11. Versuch.	Magnesiumsulfat		Kaliumbichromat
	3·5%	4·5%	2½%
Pipette Nr.	I.	II.	III.
Blutsäule	100·0	72·0	71·0
Blutkörperchensäule	61·0	40	35·0
Vol. %	61·0	55·5	49·3

12. Versuch.	Magnesiumsulfat			Kaliumbichromat
	4·5%	5·0%	6%	2½%
Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	45·0	65·0	85·0	86·0
Blutkörperchensäule	25·5	36·0	43·5	45·5
Vol. %	56·6	55·3	51·2	52·8

Der erste Versuch zeigte, dass die isosmotische Magnesiumsulfatlösung über 4·5%, der andere, dass sie zwischen 5 und 6% liegt.

13. Versuch.	5·5%	5·75%	6%	2·5%
Blutsäule	98·0	69·0	100·0	100·0
Blutkörperchensäule	50·0	35·0	49·5	51·0
Vol. %	51·0	50·7	49·5	51·0

Demnach ist eine 5·5-prozentige Magnesiumsulfatlösung einer 2½-prozentigen Kaliumbichromatlösung isosmotisch. Weitere Versuche (siehe Nr. 30 und 31 des Anhanges I) bestätigen den Befund.

Bestimmung der isosmotischen Lösung von Kaliumnitrat.

14. Versuch.	Kaliumbichromat	Kaliumnitrat	
	2½%	1%	1·25%
Pipette Nr.	I.	II.	III.
Blutsäule	91·0	88·0	76·0
Blutkörperchensäule	47·0	54·0	45·0
Vol. %	51·6	61·3	59·2

Sowohl 1- wie 1·25-prozentige Kaliumnitratlösungen sind zu schwach.

15. Versuch.	2½%	1·25%	1·5%
Blutsäule	100·0	99·0	100·0
Blutkörperchensäule	57·5	58.5	56·5
Vol. %	57·5	59·0	56·5

In diesem Versuche entspricht einer Änderung von 0·25% in der Konzentration der Lösung eine Volumsänderung der roten Blutscheiben von 59·0 auf 56·5, d. i. 2·5 Vol.-Prozent. Demnach würde eine Änderung von 0·05% in der Konzentration der Lösung in diesem Falle 0·5%

Volumsänderung bewirken; es würde also entsprechen einer Salzlösung

von		
	1·25%	59·0 Vol.%
	1·3	58·5
	1·35	58·0
	1·4	57·5
	1·45	57·0
	1·5	56·5

Nach dieser Interpolation wäre die 1·4-prozentige Kaliumnitratlösung die gesuchte isosmotische, da auch die Probe mit $2^1/_2$-prozentiger Kaliumbichromatlösung 57·5 Vol. Prozent ergab.

16. Versuch:	Kaliumbichromat	Kaliumnitrat	
	$2^1/_2$%	1·5%	1·25%
Pipette Nr.	I.	II.	III.
Blutsäule	100·0	90·0	90·0
Blutkörperchensäule	52·0	46·0	48·0
Vol. %	52·0	51·1	53·3

Für 0·25% Konzentrationsunterschied findet sich 2·2% Volumenunterschied, demnach für 0·05% Unterschied 0·44 Vol. Prozent Unterschied, also entspricht der Lösung von

1·25%	das Volumen 53·3%
1·3	52·86
1·35	52·42
1·4	51·98
1·45	51·54
1·5	51·1

Wieder erhalte ich 1·4-prozentige Kaliumnitratlösung als die isosmotische.

17. Versuch.	Kaliumbichromat	Kaliumnitrat	
	$2^1/_2$%	1·5%	1·25%
Pipette Nr.	I.	II.	III.
Blutsäule	94·0	86·5	86·0
Blutkörperchensäule	49·5	45·0	47·0
Vol. %	52·6	52·0	55·8

Für 0·25% Konzentrationsunterschied findet sich 3·8% Volumenunterschied, für 0·05% also 0·75 Vol. Prozent

Es entspricht demnach der Lösung von		das Volumen
	1·25%	55·8%
	1·3	55·04
	1·35	54·04
	1·4	53·52
	1·45	52·76
	1·5	52·00.

Hiernach würde eine 1·45-prozentige Kaliumnitratlösung die isosmotische sein. Im Mittel aus Versuch 14 bis 17 ergiebt sich also: eine 1·42-prozentige von Kaliumnitrat ist einer $2^1/_2$-prozentigen Kaliumbichromatlösung isosmotisch.

In der gleichen Weise wurden die isosmotischen Lösungen der in der folgenden Tabelle angeführten Substanzen ermittelt.

Tabelle A.

Substanz	g-Substanz in 1000 g Lösung	g-Mol in 1000 g Lösung	Versuchsnummer
1. Kaliumbichromat	2·5	0·0847	
2. Kaliumoxalat	1·79	0·0972	22. 23. 24.
3. Natriumoxalat	1·34	0·1	39. 40. 41.
4. Natriumsulfat Krystalle	3·22	0·1	43. 44.
ohne Wasser	2·68	0·1	43. 44.
5. Ferrocyankalium	4·45	0·105	35. 36.
6. Kaliumsulfat	1·9	0·109	30. 32.
7. Baryumnitrat	3·15	0·1206	35. 39.
8. Strontiumnitrat	2·65	0·125	37. 38.
9. Kaliumnitrat	1·42	0·1405	14. 15. 16. 17.
10. Bromnatrium	1·3	0·1407	40. 42.
11. Natriumphosphat	2·0	0·1408	45. 46.
12. Chlorkalium	1·1	0·147	40.
13. Bromkalium	1·75	0·147	30. 31.
14. Ammoniumsulfat	2·0	0·151	42.
15. Chlorsaures Kali	1·87	0·1526	36. 37. 38. 42.
16. Natriumnitrat	1·3	0·1529	40. 42.
17. Chlornatrium	0·9	0·1538	18. 19. 20. 21.
18. Aluminiumsulfat	13·3	0·2	42.
19. Magnesiumsulfat	5·5	0·223	11. 12. 13. 30. 31.
20. Rohrzucker	7·79	0·2277	25. 26. 27. 28. 29.

Tabelle B.

Isosmotische Konzentrationen:

	I. nach de Vries	II. nach Hamburger	III. mit dem Hämatokrit	IV. I × 1·5	V. II × 1·5
Chlornatrium	0·585 %	0·58 %	0·9 %	0·877	0·82
Chlorkalium	0·745	—	1·1	1·117	—
Kaliumnitrat	1·01	1·0	1·42	1·515	1·5
Natriumnitrat	0·85	—	1·3	1·275	—
Kaliumbromid	—	1·17	1·75	—	1·755
Natriumbromid	—	1·02	1·45	—	1·53
Kaliumoxalat	1·245	1·225	1·79	1·857	1·837
Kaliumsulfat	1·305	1·11	1·9	1·957	1·665
Magnesiumsulfat	3·69	3·39	5·5	5·535	5·08
Rohrzucker	5·13	5·96	7·79	7·695	8·94

Beim Vergleich dieser durch den Hämatokrit ermittelten isosmotischen Lösungen und den von de Vries[1]) durch Plasmolyse an Pflanzenzellen bestimmten, sowie den von Hamburger[2]) mittels roter Blutkörperchen gefundenen (Lösungen, welche die Grenze bilden für den Austritt des Farbstoffes aus den Zellen) zeigt, dass meine Zahlen fast alle $1^1/_2$mal so gross als jene sind, wie nebenstehende Tabelle B zeigt.

Nach dem vorigen Schluss: Zeigen die Blutzellen in verschiedenen Lösungen das gleiche Volumen, so sind diese Lösungen isosmotisch, lässt sich umgekehrt folgern: Da die de Vriesschen Konzentrationen isosmotisch sind, müssen auch in ihnen die Blutzellen gleiches Volumen haben.

47. Versuch.	Kaliumnitrat 1·01 %	Kaliumoxalat 1·245 %	Magnesiumsulfat 3·69 %	Zucker 6·29 %
Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.
Blutsäule	59.0	69·0	96·0	82·0
Blutkörperchensäule	36·0	41·5	59·0	52·0
Vol. %	61·0	60·1	61·5	63·4

48. Versuch.	Kaliumbromid 1·19 %	Kaliumoxalat 1·245 %	Kaliumnitrat 1·01 %
Pipette Nr.	I.	II.	IV.
Blutsäule	92·0	92·0	96·0
Blutkörperchensäule	56·5	56·5	60·0
Vol. %	61·5	61·5	62·5

49. Versuch.	Kaliumbromid 1·19 %	Chlorkalium 0·745 %	Kaliumnitrat 1·01 %	Chlornatrium 0·6 %	Zucker 5·13 %
Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
Blutsäule	97·0	99·0	91·0	91·5	96·5
Blutkörperchensäule	56·0	60·0	56·0	54·0	63·0
Vol. %	57·7	60·6	61·5	59·0	65·2

Die Versuche lassen deutlich erkennen, dass die Lösungen in der That wenigstens annähernd isosmotisch sind; die grösseren Abweichungen der Werte konnten in diesem Falle ihren Grund darin haben, dass diese Lösungen ja eben die Grenze bilden, an der die Blutscheiben ihren Farbstoff verlieren. Es war zu prüfen, ob sich von höheren Konzentrationen eine neue Reihe isosmotischer Lösungen aufstellen liess. Dabei verfuhr ich nun wie folgt. Eine Reihe der de Vriesschen Konzentrationen war äquimolekular (und zwar mit 0·1 g-Mol. pro Liter),

[1]) Jahrb. für wissenschaftl. Botanik 14. 1884. — Diese Zeitschr. 2. 1888.
[2]) Diese Zeitschr. 6. 1890. — Archiv für Anatomie und Physiologie 1887.

von eben diesen Salzen waren die mit dem Hämatokrit gefundenen ebenfalls annähernd äquimolekular, aber mit 0·15 g-Mol. pro Liter; es lag nahe, nun direkt Lösungen mit 0·2 g-Mol. und 0·3 g-Mol. pro Liter zu untersuchen.

50. Versuch. Lösungen von 0·2 g-Mol. in 1000 g Lösung:

	Kaliumbromid	Kaliumnitrat	Natriumbromid	Chlornatrium
	2·38 %	2·02 %	2·06 %	1·17 %
	I.	II.	III.	IV.
	100	99	100	95
	45	45·5	45·0	42·5
Vol. %	45	46·0	45·0	44·7

51. Versuch. Lösungen mit 0·3 g-Mol. in 1000 g Lösung:

Chlorkalium	Chlorsaures Kalium	Natriumphosphat	Natriumnitrat	Chlornatrium
2·23 %	3·67 %	4·26 %	2·55 %	1·75 %
I.	II.	III.	IV.	V.
100	99	100	99	89
37·0	37·5	38·0	37·5	34·0
37·0	37·7	38·0	37·7	37·0

In der That erweisen sich diese äquimolekularen Lösungen als isosmotisch. Gilt nun von den anderen in Tabelle A enthaltenen Salzen das gleiche? Dort finden wir eine kleine Gruppe von Salzen mit 0·1 g-Mol. in 1000 g Lösung, d. i. $^2/_3 \times 0·15$ g-Mol., unter diesen befindet sich Kal. oxal., für welches die de Vriessche Konzentration 0·067 g-Mol., d. i. ca. $^2/_3 \times 0·1$ g-Mol. beträgt. Da bei der vorigen Gruppe das gleiche Vielfache der Konzentration isosmotischer Lösungen wieder isosmotische Lösungen ergab, untersuchte ich nun auch diese Gruppe darauf hin; und analog der vorigen wählte ich 0·1, 0·15, 0·2 und 0·3 g-Mol., doch hier von jeder nur zwei Drittel, also $^2/_3 . 0·1$, $^2/_3 . 0·15$, $^2/_3 . 0·2$ und $^2/_3 . 0·3$ g-Mol.

Tabelle C.

	Mol-Gew.	$^2/_3 . 0·1$	$^2/_3 . 0·15$	$^2/_3 . 0·2$	$^2/_3 . 0·3$
			g in 100 g Lösung		
1. Kaliumoxalat $K_2C_2O_4 + H_2O$	184·2	1·23	1·84	2·45	3·68
2. Natriumoxalat $Na_2C_2O_4$	134·0	0·89	1·34	1·79	2·68
3. Natriumsulfat $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$	322·0	2·15	3·22	4·29	6·44
4. „ ohne Wasser Na_2SO_4	142·0	0·95	1·42	1·89	2·84
5. Ferrocyankalium $FeK_4Cy_6 + 3\,H_2O$	422·0	2·81	4·22	5·63	8·44

52. **Versuch.** Lösungen mit $^2/_3$.0·1 g-Mol. in 1000 g Lösung:

Ferrocyankalium	Kaliumoxalat	Natriumsulfat	Natriumsulfat $+ 10aq$	Natriumoxalat	Kaliumnitrat
2·81 g	1·23	0·95	2·15	0·89	1·01
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
97	99·5	98	99	97	88
59·0	60·0	60·0	60	58·5	53
60·8	60.3	61·2	60·6	60·3	60·2

53. **Versuch.** Lösungen mit $^2/_3$.0·2 g-Mol. in 1000 g Lösung:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
5·63	2·45	1.89	4·29	1·79	2·02
93	98	100	97	99	98
41·5	44	45	43	44	44
44·6	44·9	45	44·3	44.4	44·9

54. **Versuch.** Lösungen mit $^2/_3$.0·3 g-Mol. in 1000 g Lösung:

I.	II.	III.	IV.	V.
8·44	3·68	2·84	6·44	2·68
96	102	95	96	89
35·5	38·5	35·0	35	33
36·9	37·7	36·8	36·4	37·1

55. **Versuch** (wie Versuch 54).

I.	II.	III.	IV.	V.	Chlornatr.
					1·75
99	102	95	93	100	92·5
40	41	38	38·5	40	38
40·4	40·2	40·0	41·4	40·0	41·0

Nach diesen Versuchen sind in der That die äquimolekularen Lösungen auch dieser Gruppe von Salzen als isosmotische zu bezeichnen. Aus Versuch 52—55 geht aber auch hervor, dass die Lösungen mit 0·1 resp. 0·2 und 0·3 g-Mol. der ersten Gruppe den Lösungen der zweiten Gruppe mit $^2/_3$.0·1, $^2/_3$.0·2 und $^2/_3$.0·3 g-Mol. isosmotisch sind. Innerhalb der beiden Gruppen ist die Wirkung der Lösung, d. i. ihr osmotischer Druck, allein abhängig von der Zahl der in Lösung vorhandenen Molekel, dagegen erweist sich der osmotische Druck einer Lösung von 1 g-Mol. Salz der ersten Gruppe gleich dem einer Lösung von $^2/_3$ g-Mol. Salz der zweiten Gruppe. Es muss also entweder auch die **Substanz** berücksichtigt werden, derart, dass eben $^2/_3$ der einen gleichwertig ist einem Molekel der anderen Art, oder aber, entsprechend dem Verhalten der Salze innerhalb jeder der Gruppen, es kommt nur auf die **Zahl** der Molekel an, und dann muss man annehmen, dass $^2/_3$ g-Mol. des einen Salzes in der Lösung ebenso viel Molekel bildet wie 1 g-Mol. des anderen. Unter dieser Voraussetzung gilt dann allgemein: **Isosmotische Lösungen sind äquimolekular.**

Die durch das Auflösen eines Salzes in Wasser bewirkte Zunahme der Zahl der Molekel kann natürlich schon durch einen Bruchteil (α) der Molekel hervorgerufen werden, die sich in neue (n) spalten. Von m_1 g-Mol. würden demnach $\alpha . m_1$ je n neue bilden, dazu sind noch die nicht gespaltenen, das sind $m_1 - \alpha . m_1$, vorhanden. Beim Auflösen von m_1 g-Molekeln eines Salzes in Wasser enthält die Lösung demnach:

$$m_1 - \alpha . m_1 + n . \alpha . m_1 = m_2 \text{ Molekel,}$$

$$m_1 [1 + \alpha(n - 1)] = m_2$$

oder

$$1 + \alpha(n - 1) = \frac{m_2}{m_1} = i.$$

Demnach ist $1 + \alpha(n - 1)$ der Faktor (i), der angiebt, in welchem Verhältnis die Molekülzahl beim Auflösen eines Salzes in Wasser durch die Spaltung der Molekel (Dissociation) vergrössert wird (Dissociationskoëffizient).

In einer Reihe isosmotischer Lösungen, d. i. also solcher mit gleicher Anzahl von Molekülen im gleichen Raum, wird nun von allen verwendeten Substanzen diejenige am wenigsten dissociiert sein, von der die grösste Zahl g-Molekel zur Darstellung der Lösung nötig war. Von den untersuchten Stoffen (Tab. A) zeigt nun Rohrzucker mit 0·2277 g-Mol. in 1000 g Lösung die höchste Konzentration. Dem Rohrzucker wird also von allen untersuchten Substanzen der kleinste Dissociationskoëffizient zukommen. Setze ich diesen als Einheit und nehme damit an, dass beim Auflösen von Rohrzucker keine Dissociation erfolgt (denn wenn $m_2 = m_1$, wird $i = 1$), dann giebt bei isosmotischen Lösungen die Konzentration der Rohrzuckerlösung die wirkliche Zahl der in der Lösung befindlichen Moleküle an, und für ein Salz, von dem eine Lösung von m_1 g-Molekeln (pro Liter Wasser) einer Zuckerlösung von m_2 g-Molekeln isosmotisch ist, lässt sich nun, da m_2 und m_1 bekannt sind, i berechnen. So für die in Tabelle A angeführten Stoffe; doch ist zu beachten, dass dort die Konzentrationen sich beziehen auf g in 100 g Lösung. Beim Aufsuchen der isosmotischen Lösungen war es ja gleichgültig, wie die Lösungen hergestellt und in welcher Form sie bezeichnet wurden; nun sie aber nach den Erwägungen, die sich auf Zahl und Raum beziehen, miteinander verglichen werden, sind sie einheitlich auf Lösungen in demselben Raum, 1 Liter, umzurechnen. In der folgenden Tabelle sind die Werte für i berechnet und mit den von Raoult[1]) bestimmten zusammengestellt.

---

[1]) Diese Zeitschr. 1, 634.

Tabelle D.

	Substanz	Molekular-gewicht	g-Substanz in 100 g Lösung	g-Mol. in 1 Liter Wasser	i nach der Hämatokrit-Methode	i nach Raoult	
						$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (K-1)\alpha$
1.	Rohrzucker	342·0	7·79	0·247	1	1	1
2.	Magnesiumsulfat	246·0	5·5	0·236	1·04	1·04	1·40
3.	Chlornatrium	58·5	0·9	0·153	1·61	1·90	1·82
4.	Natriumnitrat	85·0	1·3	0·153	1·61	1·82	1·82
5.	Chlorsaures Kali	122·5	1·87	0·153	1·61	1·78	1·83
6.	Ammoniumsulfat	132·0	2·0	0·154	1·60	2·00	2·17
7.	Bromkalium	119·0	1·75	0·149	1·66	1·90	1·92
8.	Chlorkalium	74·5	1·1	0·149	1·66	1·82	1·86
9.	Natriumphosphat	142·0	2·0	0·143	1·72		
10.	Bromnatrium	103·0	1·45	0·143	1·72		
11.	Kaliumnitrat	101·0	1·42	0·142	1·74	1·67	1·81
12.	Strontiumnitrat	211·5	2·65	0·122	2·02	2·23	2·23
13.	Baryumnitrat	261·0	3·15	0·12	2·06	2·19	2·13
14.	Kaliumsulfat	174·0	1·9	0·11	2·24	2·11	2·33
15.	Ferrocyankalium	422·0	4·45	0·11	2·24		
16.	Natriumsulfat	322·0	3·3	0·103	2·39	1·91	2·24
17.	Natriumoxalat	134·0	1·34	0·1	2·44		
18.	Kaliumoxalat	184·2	1·79	0·098	2·5	2·43	2·32
19.	Kaliumbichromat	295·0	2·5	0·0869	2·83		

Hiernach stimmen die nach der Hämatokritmethode ermittelten Werte von i leidlich mit den von Raoult angegebenen überein (ausgenommen die der Ammonsalze, welche leicht in die Blutscheiben eindringen und daher keine reinen Versuche ermöglichen). Es empfiehlt sich nun natürlich die Umrechnung und den Umweg durch die Verwendung der Kaliumbichromatlösung zu vermeiden und die Lösungen direkt mit Zuckerlösungen zu vergleichen. Deshalb verfuhr ich nunmehr zur Bestimmung des Dissociationskoëffizienten (i) folgendermassen: Mit Zuckerlösungen (von 0·2, — 0·225, — 0·25, — 0·275 u. s. f. g-Mol. pro Liter) wurden Lösungen anderer Salze verglichen, deren osmotische Kraft nach den beschriebenen Versuchen voraussichtlich der der Zuckerlösung annähernd gleichkam. So wurden für Kalisalpeter die Konzentrationen 0·1, — 0·125, — 0·15 und — 0·175 g-Mol. pro Liter gewählt. (Die abgewogenen Mengen des durch Umkrystallisieren gereinigten Salzes wurden in 1 Liter Wasser gelöst.)

56. Versuch.

	Zucker	KNO_3	Z	KNO_3	Z	KNO_3	Z	KNO_3
	0·275	0·175	0·25	0·15	0·225	0·125	0·2	0·1
Pipette Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	100	100	99	99	100	99	100	100
	50·0	44·0	51·5	50·5	55·5	53·5	58·5	60
Vol. %	50·0	44·0	52·0	51·0	55·0	54·0	58·5	60

Interpoliere ich nun die Zwischenwerte wie oben beim Aufsuchen der isosmotischen Lösungen, so erhalte ich folgende Zahlenreihen:

Die KNO_3-Lösung von

g-Mol.	ergab	Vol. %
0·175		44·0
0·17		45·5
0·165		46·8
0·16		48·2
0·155		49·6
0·15		51·0
0·145		51·6
0·1425		51·9
0·14		52·2
0·135		52·8
0·13		53·4
0·125		54·0
0·12		55·2
0·115		56·4
0·11		57·6
0·106		58·56
0·105		58·8
0·1		60·0

Die Zuckerlösung ergab

Vol. %	bei	g-Mol.
50·0		0·275
50·4		0·27
50·8		0·265
51·0		0·2625
51·2		0·26
51·6		0·255
52·0		0·25
52·6		0·245
53·2		0·24
53·8		0·235
54·1		0·2325
54·4		0·23
55·0		0·225
58·5		0·2

Demnach sind isosmotisch die Lösungen von

0·2	Mol.	Zucker	mit	0·106	g-Mol.	KNO_3	also	$i = 1·88$,
0·225	„	„	„	0·12	„	„	„	$i = 1·875$,
0·2325	„	„	„	0·125	„	„	„	$i = 1·86$,
0·25	„	„	„	0·1425	„	„	„	$i = 1·755$,
0·2625	„	„	„	0·15	„	„	„	$i = 1·75$,
0·275	„	„	„	0·155	„	„	„	$i = 1·774$.

57. Versuch.

	Zucker	KNO_3	Z	KNO_3	Z	KNO_3	Z	KNO_3
	0·2	0·1	0·225	0·125	0·25	0·15	0·275	0·175
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	99	99	99	95	100	100	98	99
	62	64	58	54	54·5	53	50	46
Vol. %	62·6	64·6	58·58	56·8	54·5	53·0	51·0	46·5

Interpolation:

Die KNO_3-Lösung von

g-Mol.	ergab	Vol. %
0·175		46·5
0·17		47·8
0·165		49·1
0·16		50·4
0·1575		51·15
0·155		51·7
0·15		53·0
0·145		53·76
0·14		54·52
0·135		55·28
0·13		56·04
0·125		56·8
0·12		58·36
0·115		59·92
0·11		61·48
0·105		63·04
0·1		64·6

Die Zuckerlösung ergab:

Vol. %	bei	g-Mol.
51·0		0·275
51·7		0·27
52·4		0·265
53·1		0·26
53·8		0·255
54·5		0·25
55·3		0·245
56·1		0·24
56·9		0·235
57·7		0·23
58·58		0·225
62·6		0·2

Nach diesem Versuch sind isosmotisch die Lösungen von

0·2	g-Mol. Zucker	und	0·106	g-Mol.	KNO_3;	demnach	$i = 1·88$
0·225	„	„	0·12	„	„	„	$i = 1·87$
0·235	„	„	0·125	„	„	„	$i = 1·88$
0·25	„	„	0·14	„	„	„	$i = 1·78$
0·261	„	„	0·15	„	„	„	$i = 1·74$
0·275	„	„	0·157	„	„	„	$i = 1·75$

Aus beiden Versuchen erhält man somit für

1. Kaliumnitrat als Dissociationskoëffizienten bei einer Lösung von

0·106	g-Mol.	pro	Liter:	$i = 1·88$
0·12	„	„	„	$i = 1·87$
0·125	„	„	„	$i = 1·87$
0·14	„	„	„	$i = 1·78$
0·1425	„	„	„	$i = 1·75$
0·15	„	„	„	$i = 1·74$
0·155	„	„	„	$i = 1·77$
0·157	„	„	„	$i = 1·75.$

In dem Folgenden sind noch von einigen Salzen die nach dieser Methode ermittelten Dissociationskoëffizienten zusammengestellt.

2. Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7\,H_2O$ (58. Vers.).

g-Mol. pro Liter:		(nach Arrhenius[1])	
0·25	i = 1·02		
0·23	i = 1·08	für 0·398	i = 1·07
0·225	i = 1·097	0·159	i = 1·22
0·2	i = 1·1125		

3. Chlorkalium (59. Vers.).

		(nach Raoult)
0·145	i = 1·724	
0·13	i = 1·73	i = 1·86 resp. 1·82
0·125	i = 1·72	
0·115	i = 1·747.	

4. Ferrocyankalium $K_4FeCy_6 + 3\,H_2O$ (60. Vers.).

0·09	i = 2·72
0·08	i = 2·81
0·075	i = 2·83
0·07	i = 2·85.

5. Chlornatrium (61. u. 62. Vers.)

				(nach Arrhenius)	
0·15	i = 1·833	0·15	i = 1·833		
0·1325	1·886	0·139	1·789	0·194	i = 1·87
0·125	1·92	0·125	1·824	0·117	i = 1·93
0·12	1·875	0·123	1·829		
0·114	1·754	0·104	1·923		

Von einer Reihe von Versuchen waren diese beiden einwandsfrei, und doch weichen die Resultate weiter voneinander ab, als es bei anderen Salzen zwischen den Kontrollversuchen der Fall ist. In den Kochsalzlösungen gerinnt das Blut ungemein leicht und bietet deshalb grosse Schwierigkeit, eine scharfe Grenze zwischen Blutkörperchensäule und Lösung zu erhalten. Man muss so schnell arbeiten, dass eine Trennung der Blutscheiben vom Plasma durch das Zentrifugieren schon vor dem Eintritt der Gerinnung erfolgte.

6. Kaliumsulfat.

63. Vers. g-Mol.	i	64. Vers. g-Mol.	i	g-Mol.	i
				nach Arrhenius	
0·1225	2·24	0·1225	2·237		
0·105	2·38	0·107	2·33	0·237	2·21
0·1	2·4	0·1	2·425	0·091	2·35
0·09	2·5	0·087	2·58	0·036	2·68
0·075	2·73	0·075	2·73		

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 496. 1888.

7. Natriumsulfatkrystalle $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

65. Vers. g-Mol.	*i*	66. Vers. g-Mol.	*i*	g-Mol. (nach Arrhenius)	*i*
0·11	2·31	0·11	2·36		
0·105	2·38	0·103	2·43	0·117	2·33
0·1	2·47	0·1	2·46	0·07	2·46
0·09	2·66	0·09	2·55		

8. Natriumsulfat ohne Wasser.

67. Vers.		68. Vers.	
0·11	2·4	0·11	2·45
0·1	2·5	0·1	2·5
0·09	2·66	0·09	2·61

9. Kaliumkarbonat.

69. Vers.		70. Vers.	
0·08	3·12	0·0825	3·03
0·075	3·26	0·075	3·26
0·065	3·46	0·065	3·46
0·0575	3·47	0·0575	3·48

10. Kaliumbikarbonat.

71. Vers.	
0·1475	1·86
0·1275	1·96
0·125	1·95
0·115	1·955.

11. Natriumkarbonat.

72. Vers.	
0·1025	2·68
0·1	2·72
0·075	3·4

12. Natriumbikarbonat.

73. Vers.	
0·15	1·8
0·1325	1·82
0·125	1·92
0·1025	2·19.

Aus dieser Versuchsreihe geht deutlich hervor, dass die Dissociation mit zunehmender Verdünnung auch zunimmt. Diese Thatsache erklärte nun auch die mir anfangs auffallenden Resultate einiger Versuche mit Mischungen von Salzlösungen.

Nachdem Versuche gezeigt hatten. dass einer Lösung ein ihrer Konzentration entsprechender osmotischer Druck zukommt, der unabhängig von der Natur der gelösten Substanz, allein von der Zahl der in der Lösung befindlichen Moleküle bestimmt wird, so lag es nahe, wie folgt zu schliessen: Sind zwei Lösungen isosmotisch, so muss auch eine Mischung der beiden den ersteren isosmotisch sein, wenn kein Verlust an Molekülen durch Füllung unlöslicher oder Entweichen gasförmiger Verbindungen stattfindet.

Dies schien der Fall zu sein bei Mischungen isosmotischer Zucker- und Magnesiumsulfatlösung.

74. Versuch.

	gemischt im Verhältnis:			
Zucker 0·25 g-Mol.	0	1	1	2
Magnesiumsulfat 0·23 g-Mol.	1	0	2	1
	I.	II.	III.	IV.
	100	100	99	98
	52·5	52·5	52·0	51
	52·5	52·5	52·5	52

In der That zeigte die Mischung sich den Einzellösungen isosmotisch, denn der Unterschied 0·5 % liegt innerhalb der Fehlergrenze. Weiterhin aber zeigten sich bei Verwendung anderer Lösungen Unterschiede, welche die Fehlergrenze wesentlich überschritten und wenig Gesetzmässigkeit erkennen liessen. Die folgende Zusammenstellung der Versuche führte zu einer Erklärung der Resultate.

75. Versuch. Mischung von:

	im Verhältnis			
Kaliumbichromat 2·5/100	1	0	1	1
Zucker 8·55/100	0	1	2	1
	I.	II.	III.	IV.
	99·0	98·0	99·0	100·0
	50·0	49·5	49·0	50·0
Vol. %	50·5	50·5	49·5	50·0

76. Versuch. Mischung von

Kaliumbichromat 2·5/100	1	0	1	1	1	2
Zucker 8·55/100	0	1	3	2	1	1
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	98·0	97·0	99·0	100·0	99·0	100·0
	50·0	48·5	49·5	50·0	49·0	48·5
Vol. %	51·0	50·0	50·0	50·0	49·5	48·5

77. Versuch. Mischung von

K_2CO_3 0·075 g-Mol.	0	1	3	2	1	1
Zucker 0·245 g-Mol.	1	0	1	1	2	3
	99·0	100·0	97·0	98·0	97·0	97·0
	51·5	52·0	50·0	50·0	50·0	48·0
Vol. %	52·0	52·0	51·5	51·0	51·5	49·5

78. Versuch. Mischung von

K_2CO_3 0·075 g-Mol.	1	0	1	1	1	1
Zucker 0·245 g-Mol.	0	1	1	2	3	4
	100·0	100·0	99·0	96·0	100·0	99·0
	53·0	53·0	51·5	49·5	51·0	49·0
Vol. %	53·0	53·0	52·0	51·5	51·0	49·5

79. **Versuch.** Mischung von — im Verhältnis von

K_3CO_3 0·075 g-Mol.	1	0	1	1	1	1
Zucker 0·245 g-Mol.	0	1	1	2	3	4
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	96·5	99·0	100·0	99·0	100·0	100·0
	48·0	49·0	48·0	47·0	47·5	47·0
Vol. %	49·5	49·5	48·0	47·5	47·5	47·0

80. **Versuch.** Mischung von

Kaliumbichromat 2·5/97·5	1	2	1	1
Natriumkarbonat 0·9/99·1	0	1	1	2
	89·0	90·0	97·5	100·0
	46·5	47·5	50·5	47·0
	52·2	51·6	51·7	47·0

81. **Versuch.** Mischung von

Kaliumkarbonat 0·075 g-M.	1	0	1	1	1	2	3
Natr. sulf. 0·1 g-M.	0	1	3	2	1	1	1
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	100·0	100·0	98·0	97·0	100·0	100·0	100·0
	52·0	52·0	47·5	47.5	49·5	49·0	48·5
Vol. %	52·0	52·0	48·4	49·0	49·5	49·0	48·5

Nach diesen Versuchen war also die osmotische Kraft einer Mischung zweier isosmotischen Lösungen zuweilen gleich der jeder einzelnen Lösung, häufig aber auch grösser. Eine Erklärung hierfür liess sich natürlich nicht finden, solange ich den Satz: Isosmotische Lösungen sind äquimolekular, allein berücksichtigte, denn beim Mischen zweier Lösungen, die im gleichen Volumen gleiche Anzahl Moleküle enthalten, müsste ein gleiches Volumen der Mischung ebenfalls dieselbe Zahl Moleküle enthalten wie das der ursprünglichen Lösungen. Statt dessen ergab sich aus dem Versuch, dass in einem Raumteil Mischung mehr Molekel enthalten sein müssen als im gleichen Raumteil der einfachen Lösungen. Nun zeigten aber die Versuche 56—73, dass mit zunehmender Verdünnung einer Lösung die Dissociation der gelösten Substanz wächst und die Zahl der Molekel demnach zunimmt. Mische ich also isosmotische Lösungen zweier verschiedener Salze, so kann man jede Lösung als durch die andere verdünnt ansehen, und hierdurch wird mit dem Wachsen der Dissociation die Zahl der Molekel vergrössert und infolgedessen der osmotische Druck der Lösung erhöht. Der Grad der Zunahme des osmotischen Druckes hängt demnach ab vom Grade der Verdünnung und dem Grade der Dissociation. Beim Mischen von isosmotischen Lösungen von Zucker und Magnesiumsulfat zu gleichen Teilen ist kaum eine Zunahme der osmotischen Kraft festzustellen, da Zucker

gar nicht, Magnesiumsulfat nur wenig dissociiert, dagegen ist beim Mischen im Verhältnis 2 : 1, wobei 1 Teil Magnesiumsulfatlösung durch 2 Teile Zuckerlösung verdünnt wird, der Zuwachs an osmotischer Kraft durch die stärker dissociierten Magnesiumsulfatmolekeln in dem Sinken des Volumens der Blutkörperchen um 0·5 Vol. % (Vers. 74.) schon zu erkennen. Bei weitem die Fehlergrenze überschreitet aber die Zunahme der osmotischen Kraft bei Verwendung von Salzen, deren Dissociation bei der gleichen Verdünnung in höherem Verhältnis wächst, so bei Kaliumkarbonat und Kaliumbichromat. Hier sehen wir deutlich, wie je stärker die Salzlösung mit der Zuckerlösung verdünnt wird, desto mehr die osmotische Kraft der Mischung zunimmt (Vers. 75—79). Noch auffälliger wird diese Erscheinung sich darstellen beim Mischen isosmotischer Lösungen von Salzen, die beide eine rasche Zunahme der Dissociation beim Verdünnen ihrer Lösungen zeigen. So ergiebt sich als Wirkung des erhöhten osmotischen Druckes beim Mischen isosmotischer Lösungen von Kaliumkarbonat und Natriumsulfat zu gleichen Teilen eine Verminderung des Volumens der Blutkörperchen um 2·5 % (Vers. 81.), während sich nur 1·5 % (resp. 1·0 %) Volumensverminderung beim Mischen gleicher Teile isosmotischer Lösungen von Kaliumkarbonat und Zucker (Vers. 79 resp. 78) zeigt. Entsprechend erhöht sich aber auch der osmotische Druck noch mehr beim Mischen von Kaliumkarbonat und Natriumsulfatlösung in anderen Verhältnissen gemäss der erhöhten Dissociation des einen oder anderen Salzes. Die Analogie dieses Verhaltens der Lösungen mit dem der Gase springt in die Augen.

Bei Vergrösserung des dem Salze gegebenen Raumes durch Hinzufügen von Lösungsmittel erfüllt das Salz den Gesamtraum unbehindert durch die Gegenwart eines andern Salzes. Dementsprechend verhält sich auch der Druck, den es ausübt. 0·075 g-Mol. Kaliumkarbonat und 0·1 g-Mol. Natriumsulfat in 2 Liter Wasser gelöst haben nicht den osmotischen Druck von 0·075 g-Mol. Kaliumkarbonat in 1 Liter Wasser plus dem Druck von 0·1 g-Mol. Natriumsulfat in 1 Liter Wasser, sondern den Druck, den 0·075 g-Mol. Kaliumkarbonat in 2 Liter Wasser haben würde, plus dem, welchen 0·1 g-Mol. Natriumsulfat ebenfalls in 2 Liter Wasser ausüben würde. Hieraus geht hervor, dass das Henry-Daltonsche Gesetz auch für Lösungen gelten muss.

Der Berechnung des osmotischen Druckes einer Lösung verschiedener Salze sind demnach die Partialdrucke der einzelnen Salze zu Grunde zu legen. Während nun die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes einer beliebigen Mischung, wenn überhaupt mittels der Häma-

tokritmethode möglich, sehr leicht ausführbar ist, kann die Berechnung sich sehr kompliziert gestalten, wenn chemische Umsetzungen zwischen den einzelnen Salzen stattfinden. Dadurch kann z. B. noch bewirkt werden, dass die osmotische Kraft der Mischung geringer wird, als die der einzelnen Salze sein würde, wie folgende Versuche zeigen:

82. **Versuch.** Mischung von im Verhältnis von

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kaliumbichromat 2·5/97·5	1	0	2	1	1 Volumenteilen		
Kaliumkarbonat 1·1/98·9	0	1	1	1	2		
	99·0	99·0	99·0	100·0	98·0		
	51·0	50·0	51·0	52·5	50·0		
Vol. %	51·5	50·5	51·5	52·5	51·0		

83. **Versuch.** Mischung von

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kaliumbichromat 2·5/100	1	0	1	1	1	2	3
Kaliumkarbonat 0·075	0	1	3	2	1	1	1
g-Mol. pr. Liter Wasser	100·0	99·0	99·0	100·0	100·0	99·0	100
	51·5	53·0	50·5	52·0	55·0	52·0	52·5
Vol. %	51·5	53·5	51·0	52·0	55·0	52·5	52·5

84. **Versuch.** Mischung von

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kaliumbichromat 2·5/100	1	0	1	1	1	2	3
Kaliumkarbonat 0·075	0	1	3	2	1	1	1
g-Mol. pr. Liter Wasser	99·0	100·0	100·0	100·0	99·0	98·5	97·0
	50·0	52·0	49·0	50.0	52·0	51·0	49·0
Vol. %	50·5	52·0	49·0	50·0	52·5	51·7	50·5

85. **Versuch.** Mischung von

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kaliumkarbonat 0·075	1	0	3	2	1	1	Volumen-
Natriumkarbonat 0·075	0	1	1	1	1	2	teilen
g-Mol. pro Liter Wasser	98·0	100·0	99·0	97·0	100·0	86·0	
	47·5	47·0	49·0	47·5	50·5	43	
	48·5	47·0	49·5	48·9	50·0	50·0	

Verhältnismässig leicht lässt sich noch das Ergebnis der Versuche mit Mischungen von Kaliumbichromat und Kaliumkarbonat erklären. Die Farbänderung der Mischung beweist, dass eine chemische Umsetzung von Kaliumbichromat in Kaliumchromat stattgefunden hat; da keine Gasentwickelung beobachtet wurde, hat sich wahrscheinlich noch Kaliumbikarbonat gebildet; während nun Kaliumchromat etwas mehr dissociiert als Kaliumbichromat, ist das bei der Umwandlung von Kaliumkarbonat in -bikarbonat gerade umgekehrt. Je nach dem Mischungsverhältnis wird danach auch die Zahl der Moleküle wechseln und mit ihr der osmotische Druck sich ändern.

Diese Erwägungen nun führen aber auch zu einer Kritik der Methode und der mit ihr gewonnenen Resultate: Mit dem Blute, dessen Körperchen als Indikator für den osmotischen Druck der Lösungen dienen, wird ja auch das Plasma, in dem die Körperchen schwimmen, verwendet, und somit zeigen die Blutscheiben nicht den osmotischen Druck der Salzlösung an, sondern den einer Mischung von Plasma und Salzlösung. Nun kann zwar der Fehler, der dadurch entsteht, nicht gross sein, denn der Anteil des Plasmas an der Mischflüssigkeit ist ein sehr kleiner, immerhin ist zu versuchen, denselben wenigstens annähernd zu bestimmen. Inwieweit chemische Umsetzungen zwischen den Salzen des Plasmas und dem der Lösung von Einfluss sind, wäre für jeden einzelnen Fall zu untersuchen, dürfte aber wohl kaum zu bestimmen sein. Anders verhält es sich mit der Wirkung, welche durch die gegenseitige Verdünnung von Plasma und Salzlösung zu stande kommt. Die Verdünnung des Plasmas durch die Salzlösung ist in allen Fällen die gleiche und wird, da die Resultate ja alle Vergleichszahlen sind, das Resultat nur dann beeinflussen, wenn Lösungen von Salzen in Betracht kommen, welche das Plasma enthält. Der Einfluss dagegen der Verdünnung der Salzlösung durch das Plasma lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern.

Da bei den Versuchen 1 Teil Blut mindestens mit 5 Teilen Salzlösung gemischt wurde und das Blut ungefähr zur Hälfte aus Plasma, zur Hälfte aus Blutkörperchen besteht, so wirkte auf die Blutkörperchen ein Gemisch von 1 Teil Plasma und 10 Teilen Salzlösung ein. Ist diese Salzlösung nun z. B. 0·08 g-Mol. K_2CO_3 in 1 Liter Wasser, so wird die Zahl der Molekel in den 11 Teilen Mischung gleich sein 0·08 multipliziert mit dem Dissociationskoëffizienten (i') einer Lösung von 0·08 g-Mol. in 1100 ccm Wasser, d. i. einer 0·0727 % Lösung. Ausser diesen Molekeln enthält die Mischung noch die Molekel des einen Volumteils Plasma (einschliesslich ihrer Zunahme durch Dissociation in der zugesetzten Salzlösung). Dies seien r, danach enthalten 11 Teile Mischung $(0{\cdot}08 \,.\, i' + r)$ Molekel. Die isosmotische Zuckerlösung, von der wiederum 10 Teile sich mit 1 Teil Plasma mischten, war eine 0·25 g-Mol. in 1 Liter Wasser; da Zucker nicht dissociiert, enthalten die 11 Teile Mischung 0·25 g-Mol. Zucker und r Molekel des Plasmas. Da nun in isosmotischen Lösungen die Zahl der Molekel die gleiche ist, ergiebt sich:

$$0{\cdot}08 \,.\, i' + r = 0{\cdot}25 + r$$
$$i' = 3{\cdot}12.$$

Hieraus ergiebt sich, dass der durch den Versuch gefundene Dissociationskoëffizient nicht für die beim Versuch benutzte Lösung gilt,

sondern für eine schwächere, die zwischen x g-Mol. in 1000 ccm und x g-Mol. in 1100 ccm Wasser liegt, je nach der Menge der zum Blut zugesetzten Lösung.

Fassen wir nunmehr die Ergebnisse kurz zusammen, so ergiebt sich:

1. Das Volumen der roten Blutkörperchen ist abhängig von der Konzentration der Salzlösung, in der sie sich befinden (vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zerstörend auf die Blutscheiben einwirkt). Durch die Volumenänderungen, welche die Blutscheiben durch Salzlösungen erleiden, erweisen sich dieselben als Indikator für den osmotischen Druck der sie umgebenden Flüssigkeit, und der Hämatokrit, welcher die Änderungen des Volumens nachweist, ist demnach geeignet zum Aufsuchen isosmotischer Lösungen.

2. Die mittels der Hämatokritmethode gefundenen isosmotischen Lösungen sind äquimolekular.

3. Dieser Satz ist allgemein gültig durch die Annahme der Dissociation der Salze in Lösungen, und die Dissociationskoëffizienten, welche aus den nach der Hämatokritmethode bestimmten isosmotischen Lösungen berechnet wurden, zeigen mit den nach andern Methoden bestimmten leidliche Übereinstimmung.

4. Wenn auch die absoluten Zahlenwerte der Dissociationskoëffizienten den wirklichen den betreffenden Lösungen zukommenden Werten nicht ganz entsprechen, so geht doch aus den Versuchen deutlich hervor, dass die Dissociation mit zunehmender Verdünnung der Lösung auch zunimmt.

5. Auf Grund dieser Beobachtung lässt sich durch Versuche die Gültigkeit des Henry-Daltonschen Gesetzes auch für Lösungen nachweisen.

Zum Schluss finde noch eine Erklärung statt der Abweichungen zwischen den de Vriesschen isotonischen Konzentrationen[1]) und den von Hamburger bestimmten, die auch in den Versuchen Nr. 47—49 durch den Hämatokrit zum Ausdruck kommen. Die von de Vries angeführten, der 1·01 prozentigen Kalisalpeterlösung isotonischen Konzentrationen sind nicht durch Versuche als solche ermittelt, sondern mit Hilfe der isotonischen Koëffizienten berechnet. Abgesehen von der Fehlerquelle, die in dem Abrunden zu ganzen Zahlen entsteht, ist es nicht richtig, den isotonischen Koëffizienten als Konstante in Rechnung zu setzen. Der de Vriessche isotonische Koëffizient ist ja nichts

[1]) Jahrbuch für wissensch. Botanik 14, 537.

anderes als das dreifache des reziproken Wertes des Dissociationskoëffizienten bezogen auf den von Kalisalpeter, der gleich 1 gesetzt ist. Wie sich nun der Dissociationskoëffizient mit der Änderung der Konzentration der Lösung auch ändert, so ist dasselbe beim isotonischen Koëffizienten der Fall; es ist daher nicht statthaft, den isotonischen Koëffizienten, der von de Vries meist durch Vergleich mit 0·13 g-Mol. $^0/_{00}$ Kalisalpeterlösung gefunden wurde, auf andere Konzentrationen zu übertragen. Deshalb können die von de Vries berechneten der 1·01 proz. Salpeterlösung isotonischen Konzentrationen nicht als solche bezeichnet werden, wie sie sich denn auch sowohl nach der Hamburgerschen wie nach der Hämatokritmethode nicht als isosmotisch erweisen. Übrigens geht aus den Versuchen von de Vries gleichfalls hervor, dass der isosmotische Koëffizient sich mit der Konzentration ändert.

Nach der Methode der Gewebespannung bestimmt de Vries mit vier verschiedenen Pflanzen für Rohrzucker und Kalisalpeter die isotonischen Lösungen. Es fand sich:

						isotonischer Koëffizient	i
0·19	g-Mol.	KNO_3	isotonisch	0·285 g-Mol.	Zucker	3 × 0·666	1·5
0·19	„	„	„	0·292 „	„	3 × 0·650	1·53
0·18	„	„	„	0·285 „	„	3 × 0·631	1·58
0·17	„	„	„	0·292 „	„	3 × 0·587	1·71
0·18	„	„	„	0·270 „	„	3 × 0·666	1·5
0·17	„	„	„	0·292 „	„	3 × 0·587	1·71
0·17	„	„	„	0·285 „	„	3 × 0·596	1·67
0·17	„	„	„	0·277... „	„	3 × 0·613...	1·63
0·17	„	„	„	0·277... „	„	3 × 0·613	1·63
0·14	„	„	„	0·2485 „	„	3 × 0·564	1·77
0·15	„	„	„	0·241 „	„	3 × 0·625	1·60
0·14	„	„	„	0·241 „	„	3 × 0·580	1·72

Das Ergebnis dieser Versuche kann meines Erachtens nur in der angegebenen Weise gedeutet werden, man muss davon absehen, einen Mittelwert aufzustellen.

Es müsste daher die von de Vries angegebene 5·13 prozentige Zuckerlösung zu schwach sein, da Zucker nicht dissociiert, wohl aber Salpeter. Durch den Versuch fand Hamburger auch 5·96 $^0/_0$, isotonisch der 1·01 prozentigen Salpeterlösung. Umgekehrt erweisen sich die de Vriesschen Konzentrationen von Kaliumoxalat (1·245 $^0/_0$) und für Kaliumsulfat (1·305 $^0/_0$) zu hoch, Hamburger fand 1·225 $^0/_0$ für Kaliumoxalat und 1·11 $^0/_0$ für Kaliumsulfat. In der gleichen Weise finden die Resultate der Versuche 47—49 ihre Rechtfertigung. Übrigens stimmt das Ergebnis der Versuche von de Vries, nach welchen sich für 0·14 g-Mol. $^0/_{00}$

Kalisalpeter i mit 1·77 und 1·72 berechnen lässt, mit dem Ergebnis der Hämatokritversuche mit $i = 1·78$ für 0·14 g-Mol. KNO_3 doch recht gut überein.

Anhang.

Regeln beim Gebrauche des Hämatokrit.

Bei meinen Versuchen benutzte ich die Kreiselzentrifuge, und für diese ist die Forderung eines geräuschlosen Ganges zu stellen, denn ein Schlagen oder Schlingern zeigt an, dass die Axe gegen ihre Lager schlägt, und die Summation der kleinen Schläge bewirkt doch zuweilen ein Herausspringen der Pipette aus dem Bügel. Befestigt man die Zentrifuge auf einem Brett, das mit eisernen Kloben in der Mauer eingegipst ist, legt Filzplatten zwischen die Schrauben, sorgt dafür, dass die Axe lotrecht steht, die Axenlager genau aber nicht klemmend angezogen und gut geölt sind, so erreicht man nicht nur den höchsten Grad der Umdrehungsgeschwindigkeit, sondern auch einen bis auf ein leises Summen geräuschlosen Gang. Die häufigste Ursache für das Misslingen eines Versuches ist die Gerinnselbildung. Diese lässt sich nur durch peinlichste Sauberkeit und schnelles Arbeiten vermeiden. Ein kleines Stäubchen in der Pipette verursacht sofort eine kleine Gerinnung. Die Pipetten sind deshalb erst mit Wasser, dann Kalilauge, wieder Wasser, Alkohol, Äther zu reinigen und zwar sofort nach jedem Versuch.

Der Gang einer Untersuchung war der folgende:

In das Protokoll wird Nummer der Pipette und Bezeichnung der Mischflüssigkeit eingetragen; in dieser Reihenfolge stehen Uhrschälchen, dahinter die Flaschen mit den Mischflüssigkeiten; vor den Schälchen liegen die offenen Pipetten, wenn möglich jede mit einer Pravazspritze verbunden. Handgerecht liegen Skalpell zum Stich in den Finger, Nadel zum Mischen und Bleistift zum Eintragen der Blutsäulen. Vor dem Versuch werden die Lösungen mittels Pipetten den Flaschen entnommen (werden die Lösungen weiter benutzt, dürfen die Proben nicht zurückgegossen werden). Durch einen kurzen kräftigen Stich in die Fingerkuppe eines Fingers der eigenen linken Hand (oder einer Versuchsperson) wird eine kleine Blutung erzeugt; der erste Tropfen Blut ist wegzuwischen, ein Druck auf den Finger ist möglichst zu vermeiden. Beim Aufsaugen des Blutes in die Pipette darf das Blut den Teilstrich 100 nicht überschreiten, denn beim Zurückdrängen des Blutes bleibt doch

etwas an den Wänden hängen. Die Höhe der Blutsäule wird mit der Lupe abgelesen, ins Buch eingetragen, darauf das Blut noch ein wenig in die Höhe gesogen und sofort die Lösung nach und zwar in reichlicher Menge. Die Nadel zum Mischen muss vollkommen blank sein, sonst hängen sich Gerinnsel an. Nach Verschluss der Pipette kommt sie in die Holzkapsel, in der sie den Boden erreichen und unbeweglich liegen muss, doch ohne dass die Bügel gepresst und der Verschluss damit gelockert wird. In der gleichen Weise werden die übrigen Pipetten gefüllt. Zu beachten ist, dass diejenigen Salzlösungen, in denen das Blut leicht gerinnt, sofort in die Zentrifuge kommen müssen, damit die Scheidung von Körperchen und Plasma erfolgt, ehe die Gerinnung eintritt. In der Zentrifuge müssen stets die Pipetten in einer gegenüberliegenden ein Gegengewicht haben, um eine gleichmässige Belastung zu erzielen und Schlingern der Zentrifuge zu vermeiden.

Durchschnittlich war ein 12—15 maliges Zentrifugieren erforderlich. Nach den ersten 3 oder 6 Malen überzeugte ich mich, dass in der Zentrifuge alles in Ordnung war, sonst wurde der Versuch abgebrochen. Schliesslich ist beim Ablesen noch zu beachten, dass gleichwie bei Thermometerablesungen das Auge sich in der Höhe der Blutsäule befindet und die Pipette lotrecht gehalten wird.

Irgend ein Nachteil durch die Stiche in den Finger kann bei Reinlichkeit nicht entstehen. Natürlich ist ein reines Messer dazu notwendig; wurde es desinfiziert, so muss es nachdem sorgfältig getrocknet werden, gleichwie der Finger.

Über die kinetische Energie der Bewegung der Wärme und die entsprechende Dissipationsfunktion.

Von

Ladislaus Natanson.

Die folgende Untersuchung ist der Krakauer Akademie der Wissenschaften am 3. Dezember 1894 vorgelegt worden[1]).

1. In dem vorliegenden Aufsatze wollen wir dieselben Annahmen der Betrachtung zu Grunde legen, welche im früheren Aufsatze „Über die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunktion"[2]) gemacht worden sind. Wir wollen ein Medium betrachten, welches aus sehr vielen Molekülen in Bewegung besteht. Mit u, v, w bezeichnen wir die Komponenten der hydrodynamischen (molaren) Geschwindigkeit eines Volumelementes $dx dy dz$, in welchem sich ein gewisses Molekül befindet; mit ξ, η, ζ — die Komponenten der individuellen Geschwindigkeit desselben, so dass

$$u + \xi, \qquad v + \eta, \qquad w + \zeta \tag{1}$$

die Komponenten der thatsächlichen Geschwindigkeit des Moleküls darstellen. Ferner mögen bedeuten: x, y, z die Koordinaten, t die Zeit, ϱ die Dichtigkeit des Mediums, Q eine von $(u + \xi)$, $(v + \eta)$ und $(w + \zeta)$ abhängige Funktion, $\overline{Q}$ den Mittelwert von Q im Elemente berechnet und X, Y, Z die Komponenten der Beschleunigung, welche am Orte (x, y, z) von den äusseren Kräften hervorgebracht wird.

In einem derartigen Medium ist die gesamte Änderung $d\overline{Q}/dt$ der Grösse $\overline{Q}$ durch folgende Gleichung bekanntlich bestimmt:

$$\varrho \frac{d\overline{Q}}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\overline{\xi Q}\varrho) + \frac{\partial}{\partial y}(\overline{\eta Q}\varrho) + \frac{\partial}{\partial z}(\overline{\zeta Q}\varrho) =$$

$$= \varrho\left(\frac{\delta \overline{Q}}{\delta t} + X\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} + Y\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} + Z\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right). \tag{2}$$

Hierin bezieht sich $\delta/\delta t$ auf Änderungen, die durch Zusammenstösse der Moleküle untereinander oder (allgemeiner) durch ihre beliebige

[1]) Rozprawy Wydz. M. P. Akad. Um. w Krakowie, Tom XXVII.

[2]) Bull. de l'Acad. d. Sciences de Cracovie, Déc. 1893; diese Zeitschr. **13**, 437.

Einwirkungen aufeinander verursacht werden. Werden nun dem Symbol Q verschiedene spezielle Bedeutungen gegeben und aus den entstehenden Gleichungen die mit X, Y, Z sowie mit $\delta/\delta t$ behafteten Glieder eliminiert, so ergiebt sich eine Reihe von Sätzen, welche wir bereits früher „kinematische Theoreme" genannt haben, weil sie durch rein geometrische Betrachtung der Bewegung des Elementes und der Moleküle gewonnen werden können. Unserer Ansicht nach wäre es ein irrtümliches Vorgehen, derartige ganz allgemeine Methoden und Ergebnisse mit der eigentlichen kinetischen (oder, wie man sie früher nannte, dynamischen) Molekulartheorie zu identifizieren, da diese letztere auf weit spezielleren Voraussetzungen beruht. Die „kinematische" Theorie hätten wir eher als eine Abzweigung der hydrodynamischen Wissenschaft zu betrachten, um so mehr, als sie die hydrodynamischen Grundgleichungen zu begründen, resp. zu erweitern gestattet. In welcher Weise die auf eine ideelle (vollkommene) Flüssigkeit bezüglichen Gleichungen daraus gewonnen werden können, ist aus der grundlegenden Abhandlung Maxwells On the dynamical Theory of Gases bekannt. Im vorigen Aufsatze haben wir zu zeigen versucht, was sich in Bezug auf das Problem der inneren Reibung nach der kinematischen Methode ergiebt. Wir wollen nun versuchen, in der Genauigkeit der Rechnung einen Schritt weiter zu gehen, in der Absicht, dadurch die Wärmeleitung mit zu berücksichtigen.

2. In Gl. (2) wollen wir setzen

$$Q = (u + \xi)\{(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2\}. \tag{3}$$

Wir erhalten dann, indem wir kleine Glieder vernachlässigen,

$$\overline{Q} = u(u^2 + v^2 + w^2) + u(3\,\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + \overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \tag{4}$$

$$\overline{\xi Q} = \overline{\xi^2}(3u^2 + v^2 + w^2) + \overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \tag{5}$$

$$\overline{\eta Q} = 2\,uv\,\overline{\eta^2} \tag{6}$$

$$\overline{\zeta Q} = 2\,uw\,\overline{\zeta^2}; \tag{7}$$

ferner, wenn der Kürze halber

$$\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = r_x \tag{8}$$

gesetzt wird,

$$\frac{\delta \overline{Q}}{\delta t} = 2\,u\,\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2}) + \frac{\delta r_x}{\delta t} \tag{9}$$

und somit

$$\varrho \frac{d}{dt}\{u(u^2+v^2+w^2)+u(3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})+r_x\}+$$

$$+\frac{\partial}{\partial x}\{\varrho\overline{\xi^2}(3u^2+v^2+w^2)+\varrho\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\}+$$

$$+\frac{\partial}{\partial y}(2uv\varrho\overline{\eta^2})+\frac{\partial}{\partial z}(2uw\varrho\overline{\zeta^2})= \tag{10}$$

$$=2\varrho u\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2})+\varrho\frac{\delta r_x}{\delta t}+$$

$$+\varrho X(3u^2+v^2+w^2+3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})+2\varrho Yuv+2\varrho Zuw.$$

Wir wollen diese Gleichung auf eine einfachere, wenn auch nur approximative Form bringen; wie sich weiter unten zeigen wird, kommt derselben in unserer Betrachtung eine untergeordnete Stellung zu.

Indem wir $Q=(u+\xi)^2$ in (2) einsetzen und die daraus entspringende Gleichung mit derjenigen vergleichen, welche sich aus (2) vermittelst des Ansatzes $Q=u+\xi$ und nachherige Multiplikation mit $2u$ ableiten lässt, finden wir

$$2\varrho\frac{d}{dt}(\overline{\xi^2})+4\varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}=2\varrho\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2}). \tag{11}$$

Aus der Gleichung (6) der Abhandlung „Über die kinetische Bedeutung u. s. w.“ folgt hier ferner in entsprechender Annäherung:

$$\varrho\frac{d}{dt}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})+2\varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+2\varrho\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y}+2\varrho\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}=0, \tag{12}$$

somit also

$$\varrho u\frac{d}{dt}(3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})+6\varrho\overline{\xi^2}u\frac{\partial u}{\partial x}+2\varrho\overline{\eta^2}u\frac{\partial v}{\partial y}+2\varrho\overline{\zeta^2}u\frac{\partial w}{\partial z}=$$

$$=2\varrho u\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2}) \tag{13}$$

Andererseits ergiebt sich aus den Gleichungen (4) des citierten Aufsatzes

$$(3u^2+v^2+w^2+3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\varrho\frac{du}{dt}+2uv\varrho\frac{dv}{dt}+2uw\varrho\frac{dw}{dt}+$$

$$+(3u^2+v^2+w^2+3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^2})+2uv\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta^2})+2uw\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta^2})=$$

$$=(3u^2+v^2+w^2+3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\varrho X+2uv\varrho Y+2uw\varrho Z. \tag{14}$$

Werden die Gleichungen (13) und (14) addiert, so ergiebt sich:

$$\varrho \frac{d}{dt} \{u(u^2+v^2+w^2)+u(3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\} +$$

$$+ 6\varrho\overline{\xi^2}u\frac{\partial u}{\partial x} + 2\varrho\overline{\eta^2}u\frac{\partial v}{\partial y} + 2\varrho\overline{\zeta^2}u\frac{\partial w}{\partial z} +$$

$$+ (3u^2+v^2+w^2+3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^2}) + 2uv\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta^2}) +$$

$$+ 2uw\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta^2}) = 2\varrho u\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2}) +$$

$$+ (3u^2+v^2+w^2+3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\varrho X + 2uv\varrho Y + 2uw\varrho Z. \quad (15)$$

Es lehrt der Vergleich mit Gl. (10), dass sich diese letztere wie folgt vereinfachen lässt:

$$\varrho\frac{dr_x}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\varrho\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) - (3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^2}) +$$

$$+ \varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial}{\partial x}(v^2+w^2) + 2\varrho\overline{\eta^2}\frac{\partial uv}{\partial y} + 2\varrho\overline{\zeta^2}\frac{\partial uw}{\partial z} - 2\varrho\overline{\eta^2}u\frac{\partial v}{\partial y} - 2\varrho\overline{\zeta^2}u\frac{\partial w}{\partial z} =$$

$$= \varrho\frac{\delta r_x}{\delta t}. \quad (16)$$

Nun hat aber die zweite Zeile links den Wert

$$= 2v\left(\varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial v}{\partial x} + \varrho\overline{\eta^2}\frac{\partial u}{\partial y}\right) + 2w\left(\varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial w}{\partial x} + \varrho\overline{\zeta^2}\frac{\partial u}{\partial z}\right) \quad (17)$$

und wird somit, falls die Störung nicht allzu stark ist, zu vernachlässigen sein, ebenso wie das Glied dr_x/dt. Mithin ist

$$\varrho\frac{\delta r_x}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varrho\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) - (3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^2}), \quad (18)$$

eine Gleichung, welche bereits von Maxwell in einer anderen, seinen Voraussetzungen entsprechenden Gestalt gefunden worden ist. Wir wollen sie weiter unten in Anwendung bringen, jedoch in noch einfacherer Form. Setzt man

$$D_x = \overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} - \overline{\xi^2}.(3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}) \quad (19)$$

so lässt sich (18) auch folgendermassen darstellen:

$$\varrho\frac{\delta r_x}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial x}(\varrho D_x) + \varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial}{\partial x}(3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}). \quad (20)$$

Nun hat aber **Maxwell** erkannt, dass auf der rechten Seite $\partial\varrho/\partial x$ unmöglich stehen bleiben darf, weil sonst das Medium undenkbare, der Beobachtung widersprechende Eigenschaften haben müsste. Somit wollen wir $D_x = 0$ voraussetzen, wie dem auch das **Maxwell**'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten genügt. Die Gleichung nimmt dann die Form an

$$\varrho\,\frac{\delta r_x}{\delta t} = \varrho\,\overline{\xi^2}\,\frac{\partial}{\partial x}\left(3\,\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right), \tag{21}$$

oder auch, in dem ferneren Spezialfalle, dass sich eine jede unter den Grössen $\overline{\xi^2}$, $\overline{\eta^2}$ und $\overline{\zeta^2}$ durch den Mittelwert

$$\tfrac{1}{3}\left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) \tag{22}$$

in erster Annäherung ersetzen lässt, die Gestalt

$$\varrho\,\frac{\delta r_x}{\delta t} = \tfrac{5}{3}\,\varrho\,\overline{\xi^2}\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right). \tag{23}$$

3. Wir gehen zur Ableitung unserer Hauptgleichung über.

Man setze $Q = (u + \xi)^2$ in der Gl. (2) und verfahre, wie oben beim Beweise der Gleichung (11) gesagt wurde, jedoch ohne irgend welche Glieder zu vernachlässigen. Man findet:

$$\varrho\,\frac{d}{dt}\left(\overline{\xi^2}\right) + 2\varrho\,\overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x} + 2\varrho\,\overline{\xi\eta}\,\frac{\partial u}{\partial y} + 2\varrho\,\overline{\xi\zeta}\,\frac{\partial u}{\partial z} +$$
$$+ \frac{\partial}{\partial x}\left(\varrho\,\overline{\xi^3}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\varrho\,\overline{\eta\xi^2}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varrho\,\overline{\zeta\xi^2}\right) = \varrho\,\frac{\delta}{\delta t}\left(\overline{\xi^2}\right). \tag{24}$$

Ferner liefert die Gl. (6) des früheren Aufsatzes folgendes:

$$\varrho\,\frac{d}{dt}\left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) + 2\Psi + \frac{\partial\varrho r_x}{\partial x} + \frac{\partial\varrho r_y}{\partial y} + \frac{\partial\varrho r_z}{\partial z} = 0, \tag{25}$$

worin Ψ, r_y, r_z folgende Bedeutung haben sollen:

$$\Psi = \varrho\,\overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x} + \varrho\,\overline{\eta^2}\,\frac{\partial v}{\partial y} + \varrho\,\overline{\zeta^2}\,\frac{\partial w}{\partial z} +$$
$$+ \varrho\,\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + \varrho\,\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + \varrho\,\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right); \tag{26}$$

$$r_y = \overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}; \tag{27}$$

$$r_z = \overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}. \tag{28}$$

Stellen wir uns jetzt die Aufgabe, den Wert von

$$\varrho\,\frac{d}{dt}\left(\overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\right) \tag{29}$$

zu berechnen. Indem wir abermals $D_x = 0$ voraussetzen, haben wir

$$\frac{d}{dt}\left(\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) = (5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{d}{dt}(\overline{\xi^2}) + \overline{\xi^2}\frac{d}{dt}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}) \tag{30}$$

und daraus, vermittelst (24) und (25)

$$\begin{aligned}\varrho\frac{d}{dt}\left(\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) = &-2\overline{\xi^2}\Psi - \overline{\xi^2}\left(\frac{\partial\varrho r_x}{\partial x}+\frac{\partial\varrho r_y}{\partial y}+\frac{\partial\varrho r_z}{\partial z}\right)+\\ &+\left(5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}\right)\varrho\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2})-\\ &-\left(5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}\right)\left(2\varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+2\varrho\overline{\xi\eta}\frac{\partial u}{\partial y}+2\varrho\overline{\xi\zeta}\frac{\partial u}{\partial z}\right)-\\ &-\left(5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^3})+\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\xi^2})+\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\xi^2})\right)\end{aligned} \tag{31}$$

Man denke sich analoge Gleichungen für

$$\varrho\frac{d}{dt}\left(\overline{\eta^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) \tag{32}$$

und

$$\varrho\frac{d}{dt}\left(\overline{\zeta^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) \tag{33}$$

aufgestellt und zu (31) hinzu addiert. Es entsteht:

$$\begin{aligned}\varrho\frac{d}{dt}\left\{\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^2}\right\} = &-2\left(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}\right)\Psi-\\ &-\left(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}\right)\left(\frac{\partial\varrho r_x}{\partial x}+\frac{\partial\varrho r_y}{\partial y}+\frac{\partial\varrho r_z}{\partial z}\right)+L-2M-N,\end{aligned} \tag{34}$$

worin

$$\begin{aligned}L = \varrho\Big\{&(5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2})+(\overline{\xi^2}+5\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\eta^2})+\\ &+(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+5\overline{\zeta^2})\frac{\delta}{\delta t}(\overline{\zeta^2})\Big\}\end{aligned} \tag{35}$$

$$\begin{aligned}M = &(5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\left(\varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+\varrho\overline{\xi\eta}\frac{\partial u}{\partial y}+\varrho\overline{\xi\zeta}\frac{\partial u}{\partial z}\right)+\\ &+(\overline{\xi^2}+5\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\left(\varrho\overline{\eta\xi}\frac{\partial v}{\partial x}+\varrho\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y}+\varrho\overline{\eta\zeta}\frac{\partial v}{\partial z}\right)+\\ &+(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+5\overline{\zeta^2})\left(\varrho\overline{\zeta\xi}\frac{\partial w}{\partial x}+\varrho\overline{\zeta\eta}\frac{\partial w}{\partial y}+\varrho\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}\right).\end{aligned} \tag{36}$$

$$N=(5\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\Big(\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^3})+\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\xi^2})+\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\xi^2})\Big)+$$

$$+(\overline{\xi^2}+5\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\Big(\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi\eta^2})+\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta^3})+\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\eta^2})\Big)+$$

$$+(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+5\overline{\zeta^2})\Big(\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi\zeta^2})+\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\zeta^2})+\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta^3})\Big). \tag{37}$$

Darf man, wie in § 2, die Grössen $\overline{\xi^2}$, $\overline{\eta^2}$ und $\overline{\zeta^2}$ in erster Annäherung mit

$$\tfrac{1}{3}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}) \tag{38}$$

ersetzen, so kommt $L=0$ und ferner

$$M=\tfrac{7}{3}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\,\Psi \tag{39}$$

$$N=\tfrac{7}{3}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\Big(\frac{\partial\varrho r_x}{\partial x}+\frac{\partial\varrho r_y}{\partial y}+\frac{\partial\varrho r_z}{\partial z}\Big); \tag{40}$$

daher wird aus (34)

$$\varrho\frac{d}{dt}\Big\{\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^2}\Big\}=-\tfrac{20}{3}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\,\Psi-$$

$$-\tfrac{10}{3}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\Big(\frac{\partial\varrho r_x}{\partial x}+\frac{\partial\varrho r_y}{\partial y}+\frac{\partial\varrho r_z}{\partial z}\Big). \tag{41}$$

Wir dürfen auf der linken Seite den Ausdruck

$$\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^2}\frac{d\varrho}{dt}+\varrho\,\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^2}\Big(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\Big) \tag{42}$$

welcher gleich null ist, hinzuaddieren; setzen wir noch

$$A=\tfrac{1}{4}\varrho\,\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^2}, \tag{43}$$

so ergiebt sich

$$\frac{dA}{dt}+A\Big(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\Big)=$$

$$=\frac{\partial A}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(uA)+\frac{\partial}{\partial y}(vA)+\frac{\partial}{\partial z}(wA)=$$

$$=-\tfrac{5}{3}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\,\Psi-\tfrac{5}{6}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\Big(\frac{\partial\varrho r_x}{\partial x}+\frac{\partial\varrho r_y}{\partial y}+\frac{\partial\varrho r_z}{\partial z}\Big). \tag{44}$$

Wir wollen jetzt die Dissipationsfunktion F von **Lord Rayleigh** einführen, die wir wie folgt definieren

$$F=(p-\varrho\overline{\xi^2})\frac{\partial u}{\partial x}+(p-\varrho\overline{\eta^2})\frac{\partial v}{\partial y}+(p-\varrho\overline{\zeta^2})\frac{\partial w}{\partial z}-$$

$$-\varrho\overline{\eta\zeta}\Big(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\Big)-\varrho\overline{\zeta\xi}\Big(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\Big)-\varrho\overline{\xi\eta}\Big(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\Big). \tag{45}$$

$$3p = \varrho\,(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}). \tag{46}$$

Aus (26) und (45) ergiebt sich

$$\Psi = -F + p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right). \tag{47}$$

Wir kehren jetzt zu (44) zurück, multiplizieren beiderseits mit $dx\,dy\,dz$ und integrieren in Bezug auf das gesamte von der Flüssigkeit eingenommene Volumen. Werden mit l, m, n die Richtungskosinusse der Normalen für ein Element dS der Oberfläche bezeichnet, so lässt sich das Ergebnis schreiben:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\iiint A\,dx\,dy\,dz = &-\iint A(lu + mv + nw)\,dS + \\
&+ \tfrac{5}{3}\iiint(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\,F\,dx\,dy\,dz - \\
&- \tfrac{5}{3}\iiint p(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)dx\,dy\,dz - \\
&- \tfrac{5}{6}\iint \varrho\,(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})(l r_x + m r_y + n r_z)\,dS + \\
&+ \tfrac{5}{6}\iiint\Big\{\varrho r_x \frac{\partial}{\partial x}(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + \varrho r_y \frac{\partial}{\partial y}(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + \\
&\qquad + \varrho r_z \frac{\partial}{\partial z}(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\Big\}\,dx\,dy\,dz.
\end{aligned} \tag{48}$$

4. Um diese Gleichung zu deuten, wollen wir folgendes erwägen. Nach der üblichen Definition beträgt die kinetische Energie eines sich bewegenden Körpers die Hälfte des Produktes aus der Masse und des Quadrates der Geschwindigkeit. Dass indessen eine derartige Definition sozusagen zufällig ist, ist einleuchtend; sie trifft keineswegs das Wesen des zu definierenden Begriffes. Denken wir uns einen Vektor $\boldsymbol{c}$, welcher einen Materie-Fluss nach Grösse und Richtung angeben soll, pro Flächeneinheit und Zeiteinheit berechnet; aus der analytischen Wärmetheorie, aus der Maxwellschen Elektrizitätstheorie u. s. w. sind derartige Begriffe wohlbekannt. Mit $\boldsymbol{q}$ möge die Geschwindigkeit des Flusses nach Grösse und Richtung bezeichnet werden; mit c', c'' und c''' die Komponenten von $\boldsymbol{c}$, mit q', q'' und q''' diejenigen von $\boldsymbol{q}$. Das skalare Produkt (welches das Symbol S andeuten soll)

$$\tfrac{1}{2}S(\boldsymbol{cq}) = \tfrac{1}{2}(c'q' + c''q'' + c'''q''') \tag{49}$$

stellt dann die kinetische Energie pro Volumeneinheit dar. Haben wir

es mit Bewegung von Materie zu thun, so ist

$$c = \varrho q, \tag{50}$$

wenn ϱ die Dichtigkeit bezeichnet, und es ergiebt sich die gewöhnliche Definition der kinetischen Energie. Es gestattet aber die Gleichung (49) jenen Begriff nicht nur für die Bewegung der Materie, sondern auch für andere Bewegungen zu bilden, d. h. denselben auf andere Flüsse auszudehnen. Indem wir diese Bemerkung auf das Problem des vorliegenden Aufsatzes anwenden, ersehen wir, dass die Bewegung eines mit der Eigenschaft Q und den Komponenten ξ, η, ζ begabten Moleküls als äquivalent einem „molekularen" Flusse angesehen werden kann, dessen Komponenten betragen würden

$$\xi Q, \ \eta Q, \ \zeta Q, \tag{51}$$

dessen kinetische Energie somit den Wert

$$\tfrac{1}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, Q \tag{52}$$

haben müsste. Es sei N die in der Volumeneinheit befindliche Anzahl von Molekülen; dann wird der Ausdruck

$$\tfrac{1}{2} N \overline{((\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) Q)} \tag{53}$$

die gesamte kinetische Energie der Molekularflüsse in der Volumeneinheit darstellen. Setzen wir nun in (53), indem wir mit M die Masse eines Moleküls bezeichnen,

$$Q = \tfrac{1}{2} M(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2), \tag{54}$$

so wird der Ausdruck (53) gleich der in (43) definierten Grösse A. Mithin sagen wir: A bedeutet die gesamte kinetische Energie des Flusses von Molekularenergie, d. h. des Wärmeflusses pro Volumeneinheit; und

$$\iiint A \, dx \, dy \, dz \tag{55}$$

giebt die gesamte kinetische Energie des Wärmeflusses in der betrachteten Flüssigkeit an. Aus der Gleichung (48) ersehen wir, wegen welcher Ursachen und in welcher Weise diese Energie sich ändert.

Es möge hier die Bemerkung Platz finden, dass der Begriff des oben definierten „Molekularflusses" gerade für die hier vertretene Fassung der Molekulartheorie als ein fundamentaler, sozusagen primärer Begriff gelten muss, und dass dementsprechend eine Behandlung dieser Theorie denkbar ist, in welcher der eigentliche Begriff eines „Moleküls" ganz entbehrlich wäre.

5. Aus der Gleichung (48) folgt, dass die Energie des Wärmeflusses aus folgenden Gründen sich ändern kann. Erstens nimmt sie ab, wenn das Medium selbst die äussere Grenze S überschreitet, und zwar um den vom Medium mitgenommenen Betrag. Zweitens nimmt sie zu wegen der durch innere Reibung stattfindenden Zunahme der Quantität von Molekularenergie; dieser Quelle wird durch das mit F behaftete Glied entsprochen, wie aus der Bedeutung der Funktion F zu entnehmen ist. Durch die Arbeit des mittleren Druckes wird ferner Molarenergie in Molekularenergie oder auch umgekehrt verwandelt und die daraus entspringende Änderung der kinetischen Energie der Bewegung der Wärme wird durch das dritte Glied rechts angegeben. Da ferner die Ausdrücke

$$\tfrac{1}{2}\varrho r_x, \quad \tfrac{1}{2}\varrho r_y, \quad \tfrac{1}{2}\varrho r_z \tag{57}$$

als die Gesamtflüsse (in den Koordinatenrichtungen) der Energie

$$\tfrac{1}{2}M(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \tag{58}$$

gedeutet werden können, so entspricht das vierte Glied auf der rechten Seite in Gleichung (48) derjenigen Änderung der Energie der Wärmebewegung, welche durch Wärmeabgabe (oder Aufnahme) durch die Oberfläche hindurch stattfindet.

Betrachten wir nun das fünfte Glied. Wir wollen darin, anstatt

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) \tag{59}$$

und der ferneren Differentialquotienten nach y und z, deren Werte einsetzen, welche sich aus (23) und analogen Gleichungen ergeben. Das betrachtete Glied nimmt alsdann die Gestalt an

$$\tfrac{1}{2}\iiint\varrho\left\{\frac{r_x}{\overline{\xi^2}}\frac{\delta r_x}{\delta t} + \frac{r_y}{\overline{\eta^2}}\frac{\delta r_y}{\delta t} + \frac{r_z}{\overline{\zeta^2}}\frac{\delta r_z}{\delta t}\right\}dx\,dy\,dz \tag{60}$$

oder auch

$$\tfrac{1}{4}\iiint\left\{\frac{1}{\varrho\overline{\xi^2}}\frac{\delta}{\delta t}\left((\varrho r_x)^2\right) + \frac{1}{\varrho\overline{\eta^2}}\frac{\delta}{\delta t}\left((\varrho r_y)^2\right) + \frac{1}{\varrho\overline{\zeta^2}}\frac{\delta}{\delta t}\left((\varrho r_z)^2\right)\right\}dx\,dy\,dz \tag{61}$$

und daraus ist ersichtlich, dass jenes Glied die Änderung von $\iiint A\,dx\,dy\,dz$ angiebt, welche durch die gegenseitige Einwirkung der Moleküle aufeinander verursacht wird, eine Änderungsquelle, welche im Gegensatz zu den früheren als eine innere Quelle bezeichnet werden darf. Selbst wenn die Flüssigkeit keine Molarenergie überhaupt besässe und die äussere Oberfläche S für den Wärmefluss undurchdringlich wäre, müsste in der Energie der Wärmebewegung eine Änderung eintreten, und zwar

um den Betrag (61) pro Zeiteinheit. In welcher Richtung diese Änderung stattfindet, hängt von den Gesetzen der molekularen Einwirkung ab. Die Quadrate der Grössen ϱr_x, ϱr_y und ϱr_z sind jedenfalls positiv. Ist die Einwirkung der Moleküle aufeinander von solcher Beschaffenheit, dass sie die Störung r_x, r_y, r_z auszugleichen sucht, so wird die Energie $\iiint A\,dx\,dy\,dz$ der Bewegung der Wärme fortwährend abnehmen; in einer sich selber überlassenen Flüssigkeit beruhigt sich dann der Wärmefluss allmählich. Hätte die Einwirkung der Moleküle die Fähigkeit, die vorhandene Störung (d. h. die Werte von ϱr_x, ϱr_y und ϱr_z) in absoluter Grösse zu steigern, so müsste stets $\iiint A\,dx\,dy\,dz$ wachsen und der Wärmefluss würde von selbst fortwährend zunehmen. Der Wirklichkeit entspricht natürlich nur der erstere Fall; in demselben ist das Wesen der Wärmeleitung begründet. Die Notwendigkeit des ersteren Falles und die Unmöglichkeit des zweiten kann jedoch aus der kinematischen Theorie nicht abgeleitet werden. Diese Theorie hat uns sozusagen den Weg gezeigt, welchen die Umwandlung der Energie des Wärmeflusses befolgt, ist jedoch ausser stande, die Richtung derselben zu bestimmen.

6. Von Interesse ist es, die vollkommene Analogie zu beachten, welche zwischen den obigen Betrachtungen und der im früheren Aufsatze vorgeführten Behandlung der inneren Reibung stattfindet. Dort war es der mit F bezeichnete Ausdruck (die Dissipationsfunktion Lord Rayleighs), welcher die innere Änderungsquelle der Molarenergie bildete; wie eine dort S. 441 unten angegebene Gleichung beweist, ist derselbe vom Sinne des Einflusses abhängig gewesen, welchen die Einwirkungen der Moleküle auf die Störung

$$\left.\begin{aligned} q_x &= \varrho\overline{\xi^2} - p \qquad & s_x &= \varrho\overline{\eta\zeta} \\ q_y &= \varrho\overline{\eta^2} - p \qquad & s_y &= \varrho\overline{\zeta\xi} \\ q_z &= \varrho\overline{\zeta^2} - p \qquad & s_z &= \varrho\overline{\xi\eta} \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

ausüben, in ähnlicher Weise wie hier der unter (61) angeführte Ausdruck von dem Sinne abhängig ist, in welchem sich die Störung ϱr_x, ϱr_y und ϱr_z unter diesem Einflusse ändert.

Wir setzen:

$$\mu_x = -\frac{p \cdot q_x}{\frac{\delta q_x}{\delta t}} \quad (63); \qquad \nu_x = -\frac{p \cdot s_x}{\frac{\delta s_x}{\delta t}} \quad (64);$$

ferner denken wir uns Grössen μ_y, μ_z, ν_y, ν_z in ähnlicher Weise defi-

niert. Will man die Theorie der inneren Reibung (wie sie in den kinematischen Gleichungen des früheren Aufsatzes auftritt) ergänzen und zur vollständigen Lösung gelangen, so hat man zu beweisen, dass die Grössen μ und ν konstant sind und gleiche Werte besitzen. Alsdann ergeben sich sämtliche Gleichungen und Resultate, welche dort aus den Annahmen S. 442 folgten, sowie die bekannten Poisson-Stokes-Maxwellschen Bewegungsgleichungen. Der gemeinschaftliche Wert der mit μ und ν bezeichneten Grössen ist der Koëffizient der inneren Reibung welcher dann und nur dann positiv ausfällt [vgl. (63) und (64)], wenn die Molekularwirkung stets bestrebt ist die vorhandene Störung zu schwächen und endlich ganz zu beruhigen.

Setzen wir ferner

$$k_x = -\frac{5\varrho\xi^2 r_x}{\frac{\delta r_x}{\delta t}} \tag{65}$$

und denken uns k_y und k_z durch analoge Gleichungen gegeben. Aus (65) und (23) folgt, dass

$$\varrho r_x = -\tfrac{1}{3} k_x \frac{\partial}{\partial x}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2). \tag{66}$$

Bezeichnen wir

$$\tfrac{1}{3}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \vartheta, \tag{67}$$

so lässt sich Gl. (25) angesichts der Gl. (66) folgendermassen schreiben:

$$\varrho\frac{d\vartheta}{dt} + 2\Psi - \left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(k_x\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k_y\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)\right\} = 0; \tag{68}$$

wird ϑ als Temperaturmass genommen, so entspricht diese Gleichung, falls Molarbewegung nicht vorhanden ist, der Gleichung der Wärmeleitung. Wir wollen noch das letzte Glied in der Gl. (48) rechts berechnen; mit Berücksichtigung von (66) wird dasselbe

$$= -\tfrac{5}{6}\iiint\left\{k_x\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)^2 + k_y\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)^2 + k_z\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)^2\right\} dx\,dy\,dz; \tag{69}$$

es ist somit von dem Sinne der k abhängig, während diese ihrerseits [vgl. (65)] von der Richtung der Änderung abhängen, welche die Störung infolge der Molekularwirkung erleidet. Um die Theorie zu Ende zu führen wäre es erforderlich zu beweisen, dass die Grössen k konstante und gleiche Werte besitzen. Jedenfalls ist ersichtlich, dass der Ausdruck

$$\tfrac{5}{6}\,k\left\{\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)^2\right\} \tag{70}$$

für die Wärmeleitung ähnliche Bedeutung hat, als Lord Rayleighs Dissipationsfunktion für innere Reibung; daher dürfte es zweckmässig sein, denselben als die auf Wärmeleitung bezügliche Dissipationsfunktion zu bezeichnen.

In der berühmten Abhandlung On the dynamical Theory of Gases hat Maxwell die Annahme einer der fünften Potenz der Entfernung umgekehrt proportionalen Molekularwirkung in mathematisch elegantester Weise seiner Rechnung zu Grunde gelegt. Man ist wohl zur Vermutung berechtigt, dass die Entwickelung der Theorie weder auf Grund der Maxwellschen Annahme, noch auf Grund irgend einer ähnlichen speziellen Voraussetzung erfolgen, sondern sich aus einem Grundsatze ergeben wird, welcher allgemeiner gefasst und den Thatsachen näher stehen wird. Ohne Rücksicht auf ein molekulares Wirkungsgesetz, ja ohne Rücksicht auf Moleküle überhaupt, dürfen wir es als eine allgemeinere Erkenntnis hinstellen, dass ein gemeinschaftliches Gesetz existiere, welches im Inneren der flüssigen Körper (und vielleicht überhaupt aller Körper) das Verschwinden von Störungen regelt. Dem Beispiele Maxwells folgend hätte man dies Gesetz als das allgemeine Relaxationsgesetz zu bezeichnen. Wir wollen mit α, β, γ gewisse Konstanten, und zwar reziproke Werte gewisser Zeitperioden, bezeichnen; dann ist:

$$\frac{\delta q_x}{\delta t}=-\alpha q_x;\qquad \frac{\delta s_x}{\delta t}=-\gamma s_x;\qquad \frac{\delta r_x}{\delta t}=-\beta r_x, \tag{71}$$

so dass die Vermutung, diese Gleichungen könnten Spezialfälle einer allgemeinen Beziehung (wenn auch hochwahrscheinlich nur in angenähert richtiger Gestalt) darstellen, nahegelegt wird. Dass eine nähere Einsicht in die Natur einer solchen Beziehung uns in den Stand setzen könnte, das Prinzip der Zerstreuung der Energie in allgemeinerer, dynamischer Form aufzustellen, liegt auf der Hand.

Dass das in Rede stehende selbständige Verschwinden innerer Störungen auf die Materie beschränkt ist, wird man sofort einsehen; im reinen Äther kommt kein ähnlicher Vorgang zu stande. Diese der Materie eigentümliche Eigenschaft steht nun in offenbarem Gegensatze zu einer anderen allgemeinen, der Materie zugeschriebenen Eigenschaft, nämlich zur Trägheit derselben; vielleicht würde es sich sogar empfehlen, jenes Verhalten der Materie das koertielle zu nennen, um es

dem inertiellen Verhalten der Körper bei ihrer Bewegung gegenüberzustellen.

Wer dem Prinzip der logischen Kontinuität huldigt, wird sich veranlasst finden, einen Schritt weiter zu gehen und zu fragen, ob uns in den Bewegungsvorgängen der gewöhnlichen Dynamik die wesentlichen Eigenschaften der Materie, ob uns nicht in denselben vielmehr diejenigen des Äthers entgegentreten. Diese Frage wird auch wenig befremden, wenn man für einen Augenblick die (schon so oft ausgesprochene) Ansicht beachtet, welche die Materie als eine Störung des Äthers und daher die Bewegung der Körper als eine Fortpflanzung gewisser Störungen im Äther betrachtet.

Krakau, 16. Januar 1895.

Über die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypojodits.

Von

Alfred Schwicker.

(Vorgelegt der königl. ungar. Akademie der Wissensch. am 18. Juni 1894 durch den Klassenpräsidenten Karl v. Than.)

Das primäre Reaktionsprodukt von Jod und Kaliumhydroxyd ist bekanntlich Kaliumhypojodit (unterjodigsaures Kalium):

$$J_2 + 2KOH = KJO + KJ + H_2O;$$

doch verwandelt sich dieses alsbald nach dem Schema:

$$3KJO = KJO_3 + 2KJ,$$

in Kaliumjodat und Kaliumjodid. Der letztere Vorgang verläuft bei mässigen Konzentrationen genügend langsam und ist pünktlich messbar. Die Menge des entstehenden Hypojodits ist sehr verschieden und hängt hauptsächlich von der Konzentration der reagierenden Bestandteile, von der Temperatur und von anderen später namhaft zu machenden Umständen ab.

In folgendem habe ich versucht, die Umwandlungsgeschwindigkeit des in oben bezeichneter Weise entstehenden Kaliumhypojodits zu bestimmen, mit besonderer Rücksicht auf die Ordnung der Reaktion und auf die Zulässigkeit des angewandten Messungsverfahrens. Absolute numerische Daten waren nicht erhältlich, weil ja das Kaliumhypojodit in diesem Fall isoliert nicht dargestellt und beobachtet werden konnte. Zur Erreichung des ausgesteckten Zieles war solches aber gar nicht notwendig, um so mehr als diese Untersuchung eine vorläufige Orientierung auf diesem Gebiete sein wollte. Zu den Versuchen wurden Jod-Jodkaliumlösungen verschiedenen Titers, in einigen Fällen festes Jod und reine (doch nicht immer kohlensäurefreie) Kaliumhydroxydlösungen gebraucht. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zusammengiessen gleicher Volumteile der reagierenden Bestandteile hergestellt und wurden die Summen dieser Volume (meist 100 cm³) in Berechnung gebracht. Die Farbe der Reaktionsmischung ist intensiv grünlich-gelb, namentlich bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge, und verblasst all-

mählich während der Umwandlung; orangegelbe oder bräunliche Färbung deuten noch unverbundenes oder überschüssiges Jod an. Eine konstante Temperatur von 12° lieferte ein grosses Wasserbad, durch welches ein gleichmässiger, kontinuierlicher Strom Wasserleitungswasser floss. Eine Temperaturschwankung während der kurzen Zeit der einzelnen Versuche war nicht merklich und betrug dieselbe auch während der Dauer sämtlicher Versuche kaum einige Zehntelgrade.

Nach der Mischung der reagierenden, vorher im Thermostat auf konstante Temperatur gebrachten Lösungen wurde der Ausgleich eventueller Temperaturdifferenzen, hauptsächlich die Zeit der vollständigen Vereinigung des Jodes mit dem Kaliumhydroxyd, abgewartet, welche in verdünnteren Lösungen nicht sobald eintritt[1]) und an der grünlichgelben Färbung des Gemisches erkenntlich wird. In bestimmten Zeiten wurden dem Reaktionsgemisch mittels einer Pipette 10 cm³ entnommen und 15 Sekunden (halbe Ausflusszeit der Pipette) vor der notierten Zeit einer ca. $^1/_1$-norm. Kaliumbikarbonatlösung (40—50 cm³) zugelassen.

Kaliumbikarbonat hemmt den Reaktionsverlauf und scheidet aus dem noch vorhandenen Hypojodit das Jod offenbar nach folgender Gleichung aus:

$$KJO + KJ + 2KHCO_3 = J_2 + 2K_2CO_3 + H_2O.$$

Kontrollversuche (mit Borsäure, Kaliumarsenitlösung u. a.) scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen.

Die Kaliumbikarbonatlösung war jedesmal noch mit ca. 30 cm³ Sodawasser versetzt, um das bei der Ausscheidung des Jodes entstehende normale Kaliumkarbonat sogleich wieder in Bikarbonat zu überführen und somit eine Einwirkung auf das freie Jod zu verhindern.

Das ausgeschiedene Jod wurde mit einer 0·01-norm. Kaliumarsenit- (zuweilen Kaliumstibiotartrat-)lösung und Stärkelösung titriert. Kontrollhalber verwandte ich auch Mischungen von Borsäure- und Kaliumbikarbonatlösungen zur Hemmung der Reaktion, in einigen Fällen aber überschüssige (bekannte) Mengen von Kaliumarsenitlösungen, wobei deren Überschuss mit 0·01-norm. Jodlösung zurücktitriert wurde.

Beiläufig führe ich noch einige Salze an, deren Lösungen ungefähr in demselben Masse Jod abscheiden, wie Kaliumbikarbonat. Solche sind: Trikaliumphosphat K_3PO_4, Trinatriumphosphat Na_3PO_4, Trikaliumarseniat K_3AsO_4, Zinkacetat $Zn(C_2H_3O_2)_2$, Zinksulfat $ZnSO_4$, Borax $Na_4B_2O_7$ u. a. Natrium- und Kaliumacetat scheiden sehr geringe

[1]) Diese Zeiten sind in den unten angeführten Tabellen eingangs verzeichnet.

Mengen ab. Die Erscheinung hängt offenbar mit der Hydrolyse der betreffenden Salze zusammen.

Verläuft die Umwandlung des Kaliumhypojodits in Jodat der allgemein gebräuchlichen Deutung gemäss nach dem Schema:

$$3\,KJO = KJO_3 + 2\,KJ,$$

so hätte man es mit einer Reaktion dritter Ordnung („trimolekularer Reaktion") zu thun, deren Geschwindigkeit für den Fall äquivalent reagierender Mengen:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)^3$$

ist und bei der Integration die Konstante:

$$2A^2k = \frac{x(2A - x)}{t.(A - x)^2}$$

liefert.

Wie weiter unten ersichtlich, scheint dies (soweit meine Beobachtungen reichen) in Gegenwart von überschüssigem Jod thatsächlich der Fall zu sein. Ist aber Kalilauge im Überschuss zugegen, oder werden konzentriertere Lösungen äquivalenter Reaktionsgemische gemessen, so erweist sich die Reaktion als eine zweiter Ordnung („bimolekular").

In den folgenden Tabellen bedeuten A die bei der ersten Titrierung und $A - x$ die in den angegebenen Zeitpunkten verbrauchten Kubikzentimeter zur Messung des abgeschiedenen Jodes verbrauchten 0·01-norm. Kaliumarsenitlösung; x ist der umgewandelte Anteil, $\frac{x}{A - x}$ das Verhältnis desselben zu dem noch vorhandenen, Ak eine Konstante und t die Zeit in Minuten gerechnet von A, der ersten Titrierung. Die Konzentrationen der reagierenden Bestandteile sind im Reaktionsgemisch in Grammäquivalenten (Normalgehalt) pro Liter ausgedrückt.

1. Das Reaktionsgemisch enthält: 0·1641-norm. Jod + 0·2425-norm. KOH.
KOH-Überschuss = 0·0784-n.
A (Anfangszustand) = 10·00 cm³, 2 Minuten nach dem Mischen.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{A}{A-x}$
1	3·22	0·475	0·4750
2	4·88	0·952	0·4765
3	5·86	1·415	0·4703
5	7·04	2·380	0·4760
8	7·90	3·762	0·4702
13	8·60	6·145	0·4720
18	8·96	8·620	0·4788
			0·4740

Der Verlauf der Reaktion ist, wie ersichtlich, sehr rasch und sind nach etwa 30 Minuten nur noch Spuren von Hypojodit nachweisbar; die Konstante schwankt, mit den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern behaftet, verschiedenen Sinnes um den schliesslich berechneten Mittelwert. Die Reaktion selbst aber ist in diesem Falle zweiter Ordnung, mit der Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2, \text{ integriert,}$$

$$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}.$$

Folgende Angaben liefern weitere Belege auch für die Verlässlichkeit des Messungsverfahrens, und schliesslich teile ich einige Daten mit, welche einem Reaktionsvorgange dritter Ordnung entsprechen.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
2. 0·1313-norm. J + 0·2425-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·1112-n.			
A = 13·24 nach 2′.			
1	3·96	0·427	0·4270
3	7·48	1·299	0·4325
5	9·12	2·214	0·4427
8	10·26	2·443	0·4304
13	11·24	5·620	0·4323
			0·43298.
3. 0·09886-norm. J + 0·2425-norm. KOH, KOH-Überschuss 0·1436.			
A = 17·96 nach 2′.			
1	5·00	0·386	0·3860
3	7·94	0·792	0·3962
3	9·60	1·148	0·3827
5	12·00	2·013	0·4026
8	13·56	3·082	0·3853
13	14·02	5·109	0·3930
			0·39096.
4. 0·0656-norm. J + 0·2425-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·1769-n.			
A = 23·22 nach 2′.			
2	8·32	0·558	0·2791
3	10·70	0·855	0·2850
5	13·64	1·424	0·2848
8	16·40	2·404	0·3005
13	18·40	3·853	0·2963
23	20·20	6·688	0·2908
			0·28941.

5. 0·03282-norm. J + 0·2425-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·2097-n.
A = 21·68 nach 2′.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
1	2·50	0·1303	0·1303
2	4·68	0·275	0·1376
3	6·26	0·406	0·1353
5	8·64	0·663	0·1326
8	11·08	1·070	0·1337
13	13·92	1·793	0·1379
23	16·36	3·075	0·1337
			0·13444.

6. 0·01641-norm. J + 0·194-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·1776-n.
A = 10·7 nach 2′.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
6	2·10	0·244	0·0407
11	2·30	0·446	0·0405
18	4·48	0·720	0·0400
28	5·68	1·132	0·0404
38	6·50	1·547	0·0407
50	7·14	2·006	0·0401
68	7·86	2·768	0·0407
			0·04045.

7. 0·1740-norm. J + 0·436-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·2620-n.
A = 11·96 nach 3′.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
2	4·52	0·608	0·3040
4	7·56	1·216	0·3040
6	7·76	1·847	0·3079
10	9·04	3·095	0·3095
17	10·00	5·109	0·3005
24	10·54	7·416	0·3090
			0·30581.

8. 0·0656-norm. J + 0·304-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·2384-n.
A + 24·20 nach 2′.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
2	8·58	0·549	0·2745
4	12·96	1·152	0·2881
7	16·12	1·995	0·2850
11	18·46	3·212	0·2920
16	19·88	4·600	0·2875
24	21·20	7·066	0·2944
33	21·96	9·752	0·2955
			0·28814.

Bei Nr. 8 wurde die Reaktion durch eine 1·5 prozentige Borsäurelösung gehemmt, hierauf mit Kaliumbikarbonat versetzt und endlich das durch die Borsäure ausgeschiedene Jod in schon genannter Weise titriert.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$

9. 0·1-norm. J + 0·2346-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·1346-n. A = 17·54 nach 2′.

1	5·16	0·417	0·4170
2	8·10	0·858	0·4290
3	9·78	1·287	0·4290
4	11·12	1·732	0·4330
8	13·54	3·335	0·4171
13	14·90	5·644	0·4341
			0·42654.

10. 0·1-norm. J + 0·2346-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·1346-n. A = 12·16 nach 3′.

2	4·36	0·559	0·2795
4	6·58	1·180	0·2950
6	7·62	1·678	0·2797
10	9·00	2·848	0·2848
15	9·76	4·067	0·2711
25	10·68	7·216	0·2886
			0·28311.

Nr. 9 ist eine Kontrollbestimmung und in der Weise ausgeführt, dass man die Proben des Reaktionsgemisches zu 20 cm³ (überschüssiger) Kaliumarsenitlösung fliessen liess und den Überschuss an Arsenit mit 0·01-norm. Jod zurücktitrierte; $A - x$ ist die Differenz der beiden Titer. Das Resultat (vergl. die Tabelle am Schlusse) unverändert.

11. 0·05-norm. J + 0·2616-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·2116-n. A = 26·6 nach 2′.

1	4·44	0·2004	0·2004
2	7·60	0·400	0·2000
3	10·14	0·616	0·2053
5	13·44	1·021	0·2043
10	18·00	2·093	0·2093
20	21·46	4·175	0·2085
30	22·81	6·037	0·2012
			0·20363.

12. 0·05-norm. J + 0·1744-norm. KOH. KOH-Überschuss 0·1244-n. A = 22·4 nach 2′.

1	4·76	0·270	0·2700
3	10·12	0·824	0·2747
5	12·98	1·378	0·2756
7	14·78	1·939	0·2771
12	17·26	3·357	0·2798
18	18·76	5·154	0·2863
28	19·86	7·819	0·2792
			0·27752.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
13. 0·05-norm. J + 0·1308-norm. *KOH*. *KOH*-Überschuss 0·0808-n. A = 18·3 nach 3′.			
1	4·82	0·3580	0·3580
2	7·60	0·710	0·3551
4	10·70	1·408	0·3519
6	12·50	2·155	0·3593
10	14·34	3·621	0·3621
15	15·48	5·489	0·3659
25	16·48	9·055	0·3622
			0·35921.
14. 0·05-norm. J + 0·097-norm. *KOH*. *KOH*-Überschuss 0·047-n. A = 15·1 nach 2′.			
1	3·84	0·341	0·3410
2	6·20	0·697	0·3483
5	9·64	1·766	0·3531
8	11·08	2·756	0·3445
13	12·36	4·432	0·3409
25	13·52	8·557	0·3423
			0·34501.
15. 0·05-norm. J + 0·0872-norm. *KOH*. *KOH*-Überschuss 0·0372-n. A = 10·06 nach 2′.			
2	4·42	0·784	0·3918
3	5·44	1·178	0·3926
5	6·64	1·942	0·3883
8	7·60	3·099	0·3874
13	8·42	5·134	0·3941
23	9·06	9·060	0·3939
			0·39148.
16. 0·052-norm. J + 0·0768-norm. *KOH*. *KOH*-Überschuss 0·0248-n. A = 3·4 nach 5′.			
7	1·82	1·152	0·1645
20	2·60	3·250	0·1625
30	2·84	5·079	0·1693
			0·16543.
17. 0·1641-norm. J + 0·1641-norm. *KOH*. A = 4·12 nach 5′.			
2	1·04	0·338	0·1688
6	2·06	1·000	0·1666
10	2·56	1·645	0·1645
15	2·92	2·435	0.1623
20	3·18	3·390	0·1695
30	3·42	4·890	0·1630
			0·16573.

Eingangs wurde schon erwähnt, dass einige Versuche auch mit festem Jod gemacht wurden, indem man eine gewogene Menge trocknen, fein gepulverten Jodes in 100 cm³ Kalilauge auflöste; bei gelindem Schütteln geht die Lösung sehr rasch von statten.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
18. 0·1424-norm. (festes) J + 0·38-norm. KOH.			KOH-Überschuss 0·2376-n.
		A = 14·9 nach 5′.	
2	3·12	0·265	0·1324
4	5·08	0·517	0·1293
6	6·68	0·812	0·1354
10	8·32	1·265	0·1265
15	9·76	1·899	0·1266
20	10·74	2·598	0·1299
30	11·94	4·032	0·1344
40	12·42	5·008	0·1252
			0·12996.
19. 0·2084-norm. (festes) J + 0·38-norm. KOH.			KOH-Überschuss 0·1716-n.
		A = 10·7 nach 6′.	
4	4·50	0·726	0·1814
10	6·90	1·816	0·1816
16	8·00	2·962	0·1851
25	8·80	4·630	0·1852
			0·18332·
20. 0·1278-norm. (festes) J + 0·19-norm. KOH.			KOH-Überschuss 0·0778-n.
		A = 5·10 nach 6′.	
2	1·06	0·275	0·1375
5	2·04	0·667	0·1333
9	2·82	1·239	0·1376
15	3·42	2·036	0·1357
24	3·84	3·048	0·1270
			0·13425.

Diese Versuchsreihen mögen zwei Bestimmungen des Reaktionsverlaufes bei Verwendung sehr verdünnter Jodlösungen mit mässigem und sehr grossem Kalilaugeüberschuss beschliessen. Zu bemerken ist aber, dass in diesen Fällen dem Reaktionsgemische jedesmal nur 5 cm³ entnommen wurden; im übrigen war das Verfahren unverändert.

0·0094-n. J + 0·0635-n. KOH.
KOH-Überschuss 0·0541-n.

A = 3·15 nach 2′.

t	x	Ak
1	0·45	0·1666
3	1·05	0·1666
5	1.45	0·1704
10	1·95	0·1625
20	2·43	0·1687
		0·16556

k = 0·05256.

22. 0·0333-n. J + 0·9392-n. KOH.
KOH-Überschuss 0·906-n.

A = 14·35 nach 2′.

t	x	Ak
3	1·35	0·0346
8	3·15	0·0352
13	4·47	0·0348
24	6·55	0·0350
39	8·32	0·0354
60	9·79	0·0350
75	10·40	0·0351
		0·03515.

k = 0·00245.

In der nächstfolgenden Tabelle findet man die wichtigsten Versuchsdaten der vorhergehenden Messungen übersichtlich aneinandergereiht, unter ihnen in der letzten Spalte der Tabelle die Reaktionskonstante k berechnet in Zehntel-Grammäquivalenten Hypojodit pro Liter und Minute. Nr. 18, 19 und 20 beziehen sich auf festes Jod.

Nr.	Jod	KOH	KOH-Überschuss	k
1	0·1641	0·2425	0·0784	9·480
2	0·1313	„	0·1112	6·540
3	0·0989	„	0·1436	4·354
4	0·0656	„	0·1769	2·492
5	0·0328	„	0·2097	1·240
6	0·0164	0·1940	0·1776	0·756
7	0·1740	0·4360	0·2620	5·097
8	0·0656	0·3040	0·2384	2·381
9	0·1	0·2346	0·1346	4·863
10	0·1	0·2346	0·1346	4·656
11	0·05	0·2616	0·2116	1·530
12	„	0·1744	0·1244	2·480
13	„	0·1308	0·0808	3·925
14	„	0·0970	0·0470	4·600
15	„	0·0872	0·0372	7·915
16	„	0·0768	0·0248	9·731
17	0·1641	0·1641	—	8·040
18	0·1424	0·38	0·2376	1·731
19	0·2084	0·38	0·1716	3·426
20	0·1278	0·19	0·0778	5·270
21	0·0094	0·0635	0·0541	0·526
22	0·0333	0·9392	0·9060	0·0245

Ein Blick auf die gewonnenen Resultate lässt erkennen, dass der Wert der Reaktionskonstante von Konzentration und Kaliumhydroxydüberschuss sehr beeinflusst wird; die Zunahme des letzteren drückt sie annähernd proportional herab. Quantitative Beziehungen lassen sich diesmal nicht auswerten, weil die noch zu verschiedenen Umstände bei den

Beobachtungen, so unter anderem der nicht genau beachtete wechselnde Gehalt der Jodlösungen an Jodkalium keine präzise Vergleichung erlauben.

Die Menge und Beständigkeit des entstehenden Hypojodits ist bei Kaliumhydroxydüberschuss grösser. Hingegen erhöht zunehmende Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit erheblich. In einem Falle (bei 25° in Ostwalds Thermostat) wurden beispielsweise folgende Daten erhalten:

0·1-norm. J + 0·1-norm. KOH. A = 2·04 nach 3·5′.

t	x	Ak
1·5	0·60	0·278
6·5	1·32	0·282
11·4	1·56	0·283
21·5	1·80	0·278
56·5	1·96	0·288
	K = 27·66.	0·2852.

Nachdem alkalische Lösungen und konzentriertere äquivalenter Mischungen Reaktionen zweiter Ordnung ergaben, so wurden genau neutralisierte sehr verdünnte Salzlösungen untersucht. Hierbei zeigte sich aber eine auffallende Trägheit der Vereinigung von Jod und Kaliumhydroxyd, so dass der Reaktionsverlauf nicht mehr genau verfolgt werden konnte. Die Lösungen waren auch dementsprechend nicht grünlichgelb, sondern bräunlich gefärbt und behielten diese Färbung fort bis zum Ende des Umsatzes.

I. 0·01-norm. J + 0·01-n. KOH.
A = 2·70 nach 5′.

t	x	Ak
2	0·70	0·175
4	0·82	0·109
6	1·12	0·118
10	1·56	0·137
16	1·84	0·133
25	2·02	0·124

II. 0·05-n. J + 0·05-n. KOH.
A = 6·82 nach 2′.

t	x	Ak
1	1·72	0·3293
2	2·52	0·2829
3	3·20	0·2824
5	3·03	0·2600
8	4·52	0·2335
13	5·06	0·2105
18	5·52	0·2082
45	6·20	0·1866

Der Reaktionskoëffizient ist hier nicht mehr konstant, und sollen die störenden Ursachen noch näher untersucht werden.

Eine ähnliche Inkonstanz des Koëffizienten, aber, wie es scheint, von ganz anderen Ursachen herrührend, zeigt sich in dem Falle, wenn die Umwandlung des Hypojodits in Gegenwart überschüssigen Jodes vor sich geht. Denn berechnet man denselben unter der Vor-

aussetzung einer stattfindenden Reaktion **dritter Ordnung**, so erweist er sich als konstant (siehe letzte Kolumne der nachfolgenden Tabellen).

t	x	$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$	$2A^2k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2A-x)}{(A-x)^2}$
1. 0·05-norm. J + 0·0478-norm. KOH. Jodüberschuss 0·0022-n. A = 4·98 nach 3′.			
1	0·96	0·2390	0·5385
2	1·50	0·2150	0·5280
3	1·92	0·2091	0·5540
5	2·40	0·1860	0·5495
8	2·88	0·1714	0·5825
13	3·26	0·1529	0·5725
			0·5541.
2. 0·1724-norm. J + 0·157-norm. KOH. Jodüberschuss 0·0154-n. A = 7·23 nach 2′.			
2	2·43	0·253	0·6360
4	3·43	0·225	0·6571
8	4.33	0·193	0·6537
13	4·88	0·159	0·6530
23	5·40	0·129	0·6361
36	5·76	0·106	0·6455
			0·6469.
3. 0·1697-norm. J + 0·1657-norm. KOH. Jodüberschuss 0·004-n.			
2	1·90	0·181	0·4274
4	2·85	0·166	0·4407
8	3·81	0·142	0·4479
13	4·40	0·123	0·4427
18	4·80	0·114	0·4580
33	5·38	0·090	0·4479
			0·4441.

Bei Nr. 2 und 3 wurden je 5 cm³ dem Gemische entnommen und titriert.

t	x	Ak	$2A^2k$
4. 0·0888-norm. J + 0·0834-norm. KOH. Jodüberschuss 0·0054-n. A = 4·14 nach 2′. T = 25°.			
1	1·00	0·3185	0·7477
4	2·02	0·2382	0·7032
9	2·68	0·2040	0·7800
14	2·90	0·1561	0·7246
24	3·10	0·1242	0·7200
			0·7351.

Bemerken will ich noch, dass der Jodüberschuss nach Verlauf der Reaktion (tags darauf) kontrolliert und natürlich von den gemessenen

$A - x$ Jodmengen bei Berechnung der Konstante entsprechend in Abzug gebracht wurde.

Die erhaltenen Resultate sprechen für eine Reaktion dritter Ordnung und ist dies meines Wissens der erste praktische Fall einer solchen. Die Konstante ($2A^2k$) dürfte in anbetracht des raschen Verlaufes der Umsetzung und der Schwierigkeit der Messungen genügen.

Wo und wie der Umschlag der Reaktion aus einer Ordnung in die andere stattfindet, soll noch näher und ausführlicher untersucht, desgleichen auch anderweitige theoretische Deutungen der Vorgänge angestrebt werden, welche dermalen mit Hilfe der vorhandenen vorläufigen und lückenhaften Versuchsdaten noch nicht gerechtfertigt sein würden.

Pressburg, Laborat. der königl. ungar. Staatsoberrealschule, Dezbr. 1894.

Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Aldehyd.

Von

Thomas Ewan.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Einleitung.

Unseren gegenwärtigen Kenntnissen gemäss ist die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges von der Konzentration der reagierenden Substanzen abhängig, und zwar ist der Zusammenhang zwischen beiden derart gestaltet, dass bei grösseren Konzentrationen die Geschwindigkeit grösser wird.

Unter diesen Umständen ist es von grossem Interesse, dass in verschiedenen Fällen Sauerstoffgas kräftigere chemische Wirkungen im verdünnten, als im konzentrierteren Zustande auszuüben scheint.

Meines Wissens wurde diese Eigentümlichkeit zuerst von Fourcroy[1]) beobachtet. Er sagt, dass bei gewöhnlicher Temperatur und Druck reiner Sauerstoff auf Phosphor gar nicht einwirke, während es in gewöhnlicher Luft rasch oxydiert wird. Im Jahre 1798 fand van Marum[2]), dass ein Stück Phosphor viel lebhafter in verdünnter, als in gewöhnlicher Luft leuchtete, und dass es bei sehr niedrigen Drucken sich sogar entzünden könnte, wenn es mit ein wenig Watte umwickelt wurde.

Diese Beobachtungen sind von späteren Beobachtern bestätigt und erweitert worden. Nach Thorpe und Tutton[3]) zeigt Phosphortrioxyd (P_4O_6) mit Sauerstoff zusammengebracht Erscheinungen, welche die grösste Ähnlichkeit mit denen, welche bei Phosphor selbst beobachtet worden sind, besitzen. Sie schreiben die grössere Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigeren Drucken der wachsenden Flüchtigkeit des Phosphors zu. Joubert[4]) bemerkte auch ähnliche Erscheinungen mit Schwefel

---

[1]) Mémoires de l'académie des Sciences 1788.

[2]) Verhandelingen uitgegeeven door Teylers Tweede Genootschap **10,** 1798.

[3]) Journ. Chem. Soc. 569. 1890.

[4]) Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris 1874.

und Arsen. Friedel und Ladenburg[1]) fanden, dass eine Mischung von Siliciumwasserstoff und Sauerstoff sich bei vermindertem Drucke entflammt, und Houton de Labillardière[2]) hatte früher eine ähnliche Beobachtung über Phosphorwasserstoff gemacht. Van de Stadt[3]) sagt, dass auch Nickelkohlenoxyd, $Ni(CO)_4$, sich ähnlich zu verhalten scheint. Reicher und Jorissen[4]) fanden indessen, dass es sich noch in Sauerstoff unter einem Drucke von 13 Atmosphären entzündet.

Engelmann[5]) fand, dass gewisse Bakterien einen gewissen bestimmten Druck von gelöstem Sauerstoff vorziehen. Grössere oder kleinere Konzentrationen scheinen weniger günstig zu sein. Die Beobachtung Labillardières mit Phosphorwasserstoff wurde von van't Hoff[6]) bestätigt. Er fand, dass die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur bei einem Sauerstoffdrucke von ca. $^1/_{10}$ Atmosphären selbstentzündlich wird. Die Gase wurden über gesättigter Chlorkalciumauflösung aufbewahrt. Bei Sauerstoffdrucken, welche kleiner oder grösser als $^1/_{10}$ Atmosphären waren, fand keine merkbare Oxydation statt.

Im Jahre 1893 veröffentlichte van de Stadt[7]) eine eingehendere Untersuchuug über diesen Gegenstand, deren Zweck war nachzuforschen, wie die Geschwindigkeit der langsamen Oxydation, die der Verbrennung vorangeht, sich mit der Konzentration ändert. Er fand, dass die Reaktion langsam und mit beinahe konstanter Geschwindigkeit vor sich geht, bis der Explosionsdruck erreicht wurde.

Eben durch diese Explosionen und durch das Auftreten von gasförmigen Produkten bei der langsamen Oxydation ist diese Reaktion nicht sehr geeignet zur Untersuchung des Zusammenhanges, welcher zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit und der Konzentration des Sauerstoffes besteht. Auf Veranlassung von Herrn Professor van't Hoff unternahm ich daher, die Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff zu untersuchen.

Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor in feuchtem Sauerstoff.

a) Geschwindigkeit in Luft.

Einige Messungen sind schon von Ikeda[8]) veröffentlicht worden. Nach seinen Ergebnissen ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen

[1]) Ann. chim. phys. (4) **23**, 430. 1871.
[2]) Ann. chim. phys. 16 304. 1817.
[3]) Diese Zeitschr. **12**, 322. 1893.
[4]) Maandblad voor Natuurwetenschappen Nr. 1. 1894.
[5]) Botanische Zeitung S. 320. 1882.
[6]) Études de Dynamique Chimique S. 60. 1884.
[7]) Diese Zeitschr. **12**, 322. 1893.
[8]) Journ. Coll. Science. Imperial University Japan **6**, 43. 1893.

Sauerstoff und Phosphor (in feuchter Luft bei 19°) sehr nahe dem Sauerstoffdrucke proportional. Bei niedrigeren Drucken nahmen die Reaktionsgeschwindigkeiten ein wenig langsamer als die Drucke ab.

Meine ersten Versuche wurden in der von **Ikeda** beschriebenen Weise ausgeführt. Der Apparat bestand aus einer zweihalsigen Flasche von $1\frac{1}{2}$—2 Liter Inhalt. In einem Halse wurde ein Reagenzglas mittels eines Korkes befestigt, der zweite Hals kommunizierte mit einem Manometer. Das Reagenzglas reichte etwa bis an die Mitte der Flasche, und sein unteres zugeschmolzenes Ende wurde von einem Phosphorcylinder umgeben. Letzterer wurde durch Wasser, das durch das Reagenzglas strömte, abgekühlt. Das Wasser hatte dieselbe Temperatur wie das Wasserbad, in welchem der Apparat stand. Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Die Luft und ein wenig Wasser enthaltende Flasche wurde in einen Thermostaten gestellt, mit dem Manometer in Verbindung gesetzt und einige Zeit stehen gelassen, um die Temperatur des Wasserbades aufzunehmen. Darauf wurde der Phosphorcylinder rasch in den Apparat gebracht und der Druck abgelesen. Weitere Druckablesungen, zu bequemen Zeitintervallen gemacht, lieferten die Zahlen, aus welchen die Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet wurden. Die Konzentration des Sauerstoffs ist bei konstantem Volumen seinem Partialdrucke proportional. Die Druckabnahme pro Minute ist daher der in einer Minute geänderten Sauerstoffmenge (das ist der Reaktionsgeschwindigkeit) proportional. Der Phosphor wurde im Laufe eines Versuches so wenig angegriffen, dass seine Oberfläche praktisch unvermindert blieb. Folgende Tabelle enthält die Zahlen, welche in zwei auf diese Weise ausgeführten Versuchen erhalten wurden. Mit den Ergebnissen von **Ikeda** übereinstimmend, zeigen sie, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (in feuchter Luft) etwas langsamer abnimmt, als der Partialdruck des Sauerstoffes. Daher steigen die Werte von K' ein wenig (Spalte 4, Tabelle I). Diese Zahlen wurden unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffdruck aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$-\frac{dp}{dt} = K'p, \tag{1}$$

wo $p =$ Partialdruck des Sauerstoffes,

$-\frac{dp}{dt} =$ Geschwindigkeit der Abnahme von p.

Nach Integration wird Gleichung (1)

$$-\ln p = K't + \text{konst.}$$

Zur Bestimmung der Konstante haben wir gleichzeitig $p = p_0$ und $t = 0$, wo p_0 der Sauerstoffdruck beim Anfange des Versuches ist. Wir erhalten daher

$$K' = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}. \qquad (1a)$$

Tabelle I.

Phosphor und feuchte Luft.

Temperatur $= 20.2° - 20.4°$.
Druck des Wasserdampfes $= 17.8$ mm
Druck des Phosphordampfes $= 0.113$ mm.

Zeit vom Anfange in Min. $= t$	Druck $= P$	Partialdruck des Sauerstoffs $= p$	K'	K
0	773·1	157·8	—	—
25	750·6	135·3	0·00267	42·0
50	729·7	114·0	0·00282	43·1
75	714·3	99·0	0·00271	40·1
100	697·4	82·1	0·00284	42·3
130	682·2	66·9	0·00286	42.1

Temperatur $= 20.5° - 20.68°$
Druck des Wasserdampfes $= 17.9$ mm
Druck des Phosphordampfes $= 0.113$ mm.

Zeit vom Anfange in Min. $= t$	Druck $= P$	Partialdruck des Sauerstoffs $= p$	K'	K
0	764·6	156·0	—	—
25	749·5	140·9	0·00177	27·2
50	732·9	124·3	0·00197	28·2
75	723·2	114·6	0·00191	29·0
100	707·1	98·5	0·00200	29·8
130	693·5	84·9	0·00203	30·0
171	677·4	68·8	0·00208	30·3
201	667·4	58·8	0·00211	30·4
246	653·2	44·6	0·00221	31·4

Die Dampfdrucke von Phosphor sind von Joubert bestimmt worden.

Einfluss der Verdampfungsgeschwindigkeit.

Der Zuwachs von K' zeigt, dass bei niedrigeren Drucken die Reaktion etwas schneller vor sich geht, als wie erwartet wurde, wenn ihre Geschwindigkeit einfach dem Drucke proportional wäre. In der Thatsache, dass Substanzen schneller in ein Gas von niedrigem Drucke als in ein solches von höherem Drucke verdampfen, ist wahrscheinlich die Ursache dieses Verhältnisses zu suchen. Es ist kaum zu zweifeln, dass die Reaktion zwischen Phosphordampf und Sauerstoff stattfindet, und auch wenn es zulässig ist, das Phosphoreszenzlicht als Anzeige des

Ortes der Reaktion anzusehen, findet sie statt, so lange der Sauerstoffdruck nicht sehr klein ist, sehr nahe der Oberfläche des Phosphors. Man darf also vielleicht annehmen, dass der Phosphordampf, der von der Oberfläche des Phosphors entwickelt wird, sogleich Oxydation erleidet, und daher, dass die Geschwindigkeit des Vorganges der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors proportional sein wird[1]).

Unter Voraussetzung dieser Proportionalität wird es jedenfalls möglich, eine zusammenhängende und ziemlich befriedigende Erklärung des Laufes verschiedener scheinbar ganz unregelmässiger Reaktionen zu geben.

Nach Stefan[2]) steht die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit in ein Gas mit dessen Drucke in folgendem Zusammenhange

$$v = c \ln \frac{P}{P - p'}.$$

Die übrigen Bedingungen wie Temperatur, Oberfläche etc. bleiben konstant und

v = Verdampfungsgeschwindigkeit,
P = Druck von Gas plus Dampf,
p' = Partialdruck des Dampfes,
c = Eine Konstante.

Setzen wir nun nach obiger Voraussetzung $-\frac{dp}{dt}$ in Gleichung (1) auch v proportional, so erhalten wir Gleichung (2):

$$-\frac{dp}{dt} = K . p . \ln \frac{P}{P - p'}. \tag{2}$$

Nach dieser Gleichung ist die Geschwindigkeit der Reaktion nicht nur dem Sauerstoffdrucke, sondern auch der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors proportional.

Um Gleichung (2) zu integrieren, setzen wir $p = P - a$, wo a = der Summe der Partialdrucke des Stickstoffes und des Wasserdampfes in der Gasmischung und daher konstant ist. Nach dieser Substitution und nach Entwicklung des Logarithmus in einer Reihe wird Gleichung (2)

$$-K dt = \frac{dP}{P - a}\left[\frac{P}{p'} - \frac{1}{2} - \frac{1}{12} . \frac{p'}{P} - \frac{1}{24} . \frac{p'^2}{P^2} - \cdots\cdots\right]$$

---

[1]) Die Lichterscheinungen, welche die Oxydation von Phosphor begleiten, sind u. a. von folgenden Autoren sorgfältig beschrieben worden: Joubert, Thèses (1874); Fischer, Journ. f. prakt. Chemie **35**, 343. (1845); Schrötter, Sitzungsber. der Wien. Akad. **9**, 414. 1852.

[2]) Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien **68**, 385. 1878.

Die Integration zwischen den Grenzen P_0 und P giebt

$$Kt = \frac{P_0 - P}{p'} + \ln\frac{P_0 - a}{P - a}\left[\frac{a}{p'} - \frac{1}{2} - \frac{p'}{12a} - \frac{p'^2}{24a^2} - \cdots\right]$$
$$+ \left(\ln\frac{P_0}{P}\right)\left[\frac{p'}{12a} + \frac{p'^2}{24a^2} + \cdots\right]$$
$$+ \frac{p'^2}{24a}\cdot\frac{P_0 - P}{P_0 P}\cdots \qquad (2a)$$

Für Phosphor verschwinden bei gewöhnlicher Temperatur, wo p' klein gegen a ist, die letzten Glieder, und Gleichung (2a) lässt sich mit hinreichender Genauigkeit wie folgt schreiben:

$$Kt = \frac{P_0 - P}{p'} + \left(\ln\frac{P_0 - a}{P - a}\right)\left(\frac{a}{p'} - \frac{1}{2}\right)\cdots\cdots \qquad (2b)$$

Die Werte von K in der fünften Spalte von Tabelle I. sind mit Hilfe dieser Gleichung berechnet worden. Die Zahlen verändern sich weniger als die mit der unkorrigierten Gleichung berechneten. Es geht daher aus diesen Versuchen hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdrucke proportional ist. Bei allen Drucken kann dies jedoch nicht Stich halten, denn wie bekannt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Drucken gleich null.

b) Höhere Sauerstoffdrucke.

Phosphor in feuchtem Sauerstoff.

Weitere Messungen wurden daher gemacht bei allen Drucken, wo die Reaktion noch stattfindet. Ein etwas abgeänderter Apparat wurde benutzt. Die in Fig. 1 abgebildete Form wurde nach verschiedenen Versuchen als die bequemste erwählt. Das Glasgefäss EPA (Inhalt 50—70 cc) wurde vermittelst eines kapillaren Rohres (innerer Durchmesser etwa = 0·5 mm) mit dem Hahn B und dem Manometer D in Verbindung gesetzt. Die Verbindung bei C wurde gewöhnlich vermittelst eines Schliffstückes mit Quecksilberverdichtung gemacht; bisweilen wurde auch ein dickwandiger Gummischlauch benutzt. Das Manometer wurde so ein-

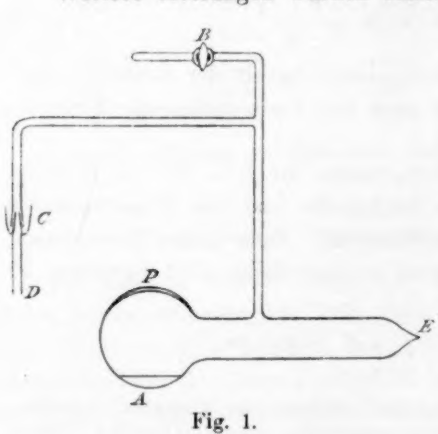


Fig. 1.

gerichtet, dass das Quecksilber immer ungefähr dieselbe Höhe im Schenkel D hatte. Das Volum des Apparates blieb also konstant. Meistens wurde ein Quecksilbermanometer benutzt, einzelne Versuche wurden mit Hilfe eines Manometers, in dem das Quecksilber durch Bromnaphtalin ersetzt wurde, ausgeführt. Dadurch wurde eine genauere Ablesung ermöglicht, und der Bromnaphtalindampf schien keine hinderliche Wirkung auf den Reaktionsverlauf auszuüben. Zur Reinigung wurde der Phosphor unter einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure geschmolzen und gut ausgewaschen. Ein Stückchen dieses Phosphors wurde durch E in den Apparat gebracht, bei P geschmolzen, in einer möglichst dünnen Schicht auf dem oberen Teile der Kugel ausgebreitet und dann festwerden gelassen. Gewöhnlich geschahen diese Operationen in einer Atmosphäre von Kohlensäure, bisweilen in vacuo. Dadurch wurde eine möglichst grosse Oberfläche des Phosphors der kühlenden Wirkung des Wassers im Wasserbade ausgesetzt. Unter diesen Umständen wird das Produkt der Oxydation niederfallen und sich nicht auf der Oberfläche des Phosphors sammeln. Bei A wurde ein wenig Wasser in den Apparat gebracht und die Öffnung E schliesslich vor dem Gasgebläse zugeschmolzen.

Der auf diese Weise vorbereitete Apparat wurde jetzt im Wasserbade aufgestellt, evakuiert und Sauerstoff zugelassen. Das Auspumpen und die Einfüllung von Sauerstoff wurde vier bis fünf mal wiederholt. Dabei ist es wichtig, für genügende Kühlung des Phosphors zu sorgen, andernfalls verbrennt der Phosphor sehr leicht beim Eintritt des Sauerstoffs im luftverdünnten Apparat. Die Entflammung findet besonders leicht statt, wenn das Phosphor trocken und der Druck niedrig ist. Mit Sauerstoff, welcher über Phosphorpentoxyd getrocknet worden war, habe ich die Entflammung sogar bei 0° eintreten sehen. Der Druck dabei wurde wahrscheinlich weniger als 1 mm Quecksilber. Die Oberfläche des Phosphors wurde nicht gemessen, daher sind die Versuche nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Temperatur schwankte unregelmässig zwischen den Grenzen, welche in der Tabelle gegeben sind.

Tabelle II.

Temperatur 9·1°—9·2°. Druck des Wasserdampfes = 8·6 mm,
Druck des Phosphordampfes = 0·016 mm, Druck des Stickstoffs = 3·4 mm.

Zeit vom Anfange in Minuten $= t$	Druck in mm Quecksilber $= P$	Partialdruck des Sauerstoffs $= p$	K mit Hilfe von Gl. (2b) ber.
0	94·3	82·3	—
83	43·7	31·7	16·2
96	38·4	26·4	15·7

Zeit vom Anfange in Minuten = t	Druck in mm Quecksilber = P	Partialdruck des Sauerstoffs = p	K mit Hilfe von Gl. (2b) ber.
124·5	27·1	15·1	15·3
152	21·2	9·2	14·2
169	18·0	6·0	13·9
195	14·7	2·7	13·4
236	13·1	1·1	12·2

Temperatur = 20·2° — 20·7°
Druck des Wasserdampfes = 17·6 — 18·2 mm
Druck des Phosphordampfes = 0·116 mm.

t	P	Druck des Stickstoffs	p	K
0	750·7	37·5	695·6	—
22	750·7	—	695·6	0·0
50	749·6	—	694·5	0·06
80	745·8	—	690·7	0·18
171	736·5	—	681·3	0·77
0	736·5	—	680·6	—
255	671·0	—	615·3	2·39
0	601·6	33·4	549·9	—
57	542·7	—	491·0	9·79
0	487·7	30·1	439·4	—
30	457·2	—	408·9	9·86
0	397.8	26·2	353·4	—
25	372·3	—	327·9	9·95

In diesem Versuche wurde das Gas von Zeit zu Zeit teilweise ausgepumpt und dadurch der Druck künstlich vermindert. Dieser und auch der folgende Versuch wurden mit dem Ikedaschen Apparate angestellt.

Temperatur = 20·43° — 20·64°.
Druck des Wasserdampfes = 17·9 mm
Druck des Phosphordampfes = 0·116 mm.

t	P	p	K
0	801·8	783·9	—
79	801·8	783·9	—
0	740·7	722·8	—
52	741·9	724·0	—
0	689·9	671·1	—
43	684·2	666·3	0·99
0	615·9	598·0	—
37·5	581·8	563·9	8·08
0	491·5	473·6	—
24	463·3	445·4	10·52
0	340·2	322·3	—
22·5	312·2	294·3	11·34

Temperatur = 20·18 — 20·24°.
Druck des Wasserdampfes = 17·6 mm
Druck des Phosphordampfes = 0·111 mm.

t	P	p	K
0	484·1	457·4	—
17	420·8	394·1	35·6
0	252·5	225·8	—
36·5	146·7	120·0	30·2
0	107·7	81·0	—
15	65·7	39·0	36·4
40	32·3	5·6	26·3
60	26·7	0·0	26·6

Temperatur = 20·54° — 20·6°.
Druck des Wasserdampfes = 18 mm
Druck des Phosphordampfes = 0·116 mm
Druck des Stickstoffs = 6·6 mm.

t	P	p	K
0	264·0	239·4	—
21	200·2	175·6	29·3
40	150·5	125·9	27·9
50	124·0	99·4	27·9
64	90·0	65·4	27.8
84	50·0	25·4	27·8
104	30·8	6·2	27·0
124	25·3	0·7	26·8

Temperatur = 29·59° — 29·79°.
Druck des Wasserdampfes = 31 mm
„ „ Phosphordampfes = 0·25 mm
„ „ Stickstoffs = 8 mm.

t	P	p	K
0	230	191	—
4·5	204·4	165·4	27·7
9·5	170	131	31·4
14·5	138·9	99·7	32·0
19·5	114·4	75·2	31·1
24·5	91·3	52·3	30·9
30·5	73·7	34·7	29·1
34·5	65·6	26·6	28·0
39·5	57·5	18·3	26·6
45·5	52·7	13·5	24·6
49·0	50·2	11·0	23·6
54·0	47·3	8·0	22·6

Temperatur			= 29·15° – 29·3°.
Druck des Wasserdampfes			= 30·1 mm Quecksilber
„ „ Phosphordampfes			= 0·205 „ „
„ „ Stickstoffs			= 3·02 „ „

In diesem Versuche wurde das Bromnaphtalinmanometer benutzt. Spezifisches Gewicht des Bromnaphtalins bei gewöhnlicher Temperatur = 1·5108.

t	*P* in mm Bromnaphthalin	*p* in mm Quecksilber	*K*
0	1210	101	—
5	954·5	72·6	39·1
13	626·5	33·9	38·3
17	521	24·5	35·6
23	444·5	15·9	23·5
29·5	391	10·0	22·0
37	357	6·2	19·3
47	316·5	1·7	19·9
56	300·5	0·1	21·3
93	300	0·0	—

Temperatur	= 29·6° — 29·8°
Druck des Wasserdampfes	= 281 mm Bromnaphtalin
„ „ Phosphordampfes	= 2·43 „ „
„ „ Stickstoffs	= 52·2 „ „

Es wurde das Bromnaphtalinmanometer benutzt.

0	1375	115·7	—
4·5	1212·5	97·7	20·0
8·5	1049·5	79·6	21·8
12·5	887	61·5	22·9
18·5	684	38·9	23·4
27	597	29·3	18·8
46	532·5	22·1	12·4
106	476·5	15·9	6·0

Temperatur	= 30·18° — 30·31°.
Druck des Wasserdampfes	= 288·9 mm Bromnaphtalin
„ „ Phosphordampfes	= 2·36 „ „
„ „ Stickstoffs	= 260·7 „ „

0	1334·5	87·2	—
4	1240	76·7	17·5
6	1197	70·9	17·2
9	1126	64·0	17·9
11	1081	59·0	18·0
13	1037	54·2	18·3
17	958	45·4	18·3
21	883	37·0	18·6
28·5	774·5	25·0	18·5
32·5	750·5	22·3	17·4
37·5	721	19·0	16·4
58·5	655	11·7	13·9
105·5	559	1·0	12·9

Bestimmungen der Druckgrenze, oberhalb welcher keine Reaktion mehr stattfindet, wurden nur bei 20° ausgeführt. Im ersten Versuche (bei 20·2°, Tabelle II.) fing die Reaktion erst bei einem Sauerstoffdrucke von 696 mm an. Im zweiten (bei 20·5°) fand sie bei 671 mm, nicht aber bei 723 mm statt. Der Phosphor oxydiert sich daher in feuchtem Sauerstoffe bei einer Temperatur von 20° — 21° nur bei Sauerstoffdrucken, welche unterhalb ca. 700 mm liegen.

Über den Druck, bei welchem Phosphor im Sauerstoff zu leuchten anfängt, hat Joubert[1]) zwei Reihen von Versuchen veröffentlicht. Bei 20·2° fand er in der ersten Reihe 787 mm, in der zweiten 666 mm. Der Druck, bei welchem merkliche Oxydation erst stattfindet, scheint daher mit dem, bei welchem das Leuchten erst sichtbar wird, übereinzustimmen.

Der Zusammenhang zwischen dem Drucke des Sauerstoffs und der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Phosphor und feuchtem Sauerstoff wird in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Krümmungen sind mit Hilfe der Versuche bei 20° (welche die vollständigsten sind) gezeichnet worden. Die aufeinander folgenden Abnahmen des Druckes durch die gleichzeitigen Zunahmen der Zeit geteilt geben die Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten. Als Abscisse sind diese Werte von $\frac{\Delta p}{\Delta t}$, als Ordinaten die mittleren Werte des Partialdruckes des Sauerstoffs im betreffenden Zeitraume genommen. Der Einfachheit wegen sind die Zahlenwerte (welche leicht aus Tabelle II zu berechnen sind) nicht gegeben

Wie aus Kurve I (Fig. 2) leicht zu ersehen ist, steigen die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit (vom Werte 0 bei 700 mm ausgehend) anfangs sehr rasch, schwanken dann innerhalb eines ziemlich bedeutenden Druckgebietes (von 500 bis 100 mm) zwischen relativ engen Grenzen, um schliesslich wieder rasch abzunehmen. Kurve II (Fig. 2) giebt eine graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Werten von der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors $\frac{\Delta p}{\Delta t} \Big| \ln \frac{P}{P-p}$, und den Drucken.

Die erhaltenen Zahlen (in der Figur durch Kreise dargestellt) liegen offenbar auf einer Geraden, welche durch den Ausgangspunkt geht. Die korrigierten Geschwindigkeiten sind daher dem Drucke proportional. Bei Drucken, welche oberhalb 520 mm liegen, ist diese Proportionalität nicht mehr vorhanden; die Geschwindigkeit nimmt rasch ab und er-

[1]) loc. cit.

reicht bei etwa 700 mm den Wert null. Eine genauere Prüfung dieses Zusammenhanges zwischen Geschwindigkeit und Druck ist durch Berechnung der Konstante K in der Gleichung (2 b) zu erzielen.

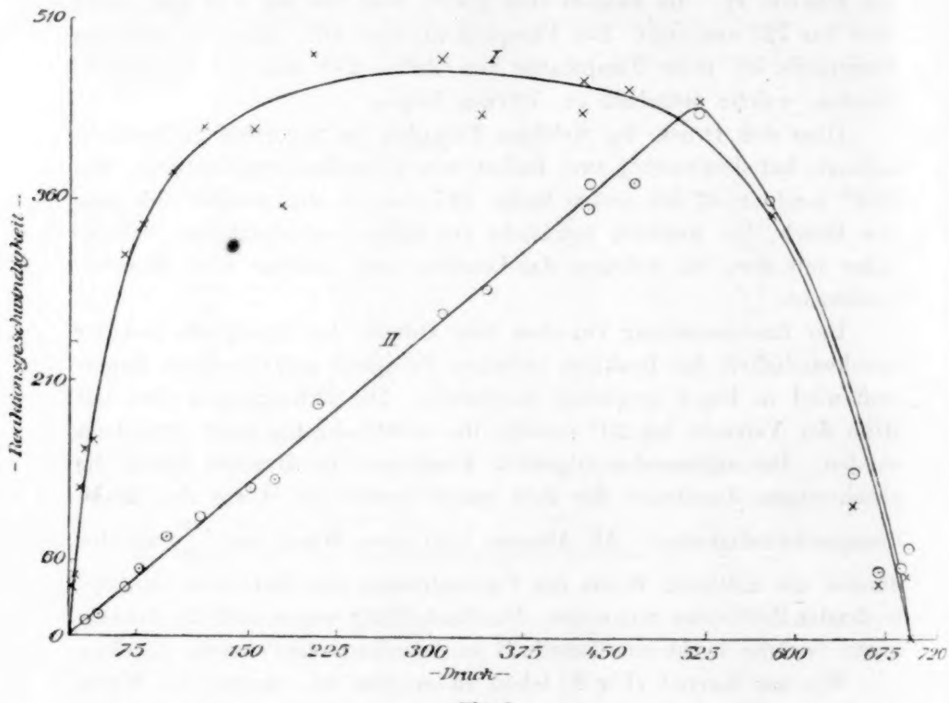


Fig. 2.

Die Berechnung ist in der Tabelle II ausgeführt worden. Bei Drucken, welche kleiner als 550 mm sind, bleiben die Zahlen (für 20°) ziemlich konstant, bald wachsen sie, bald nehmen sie ab; die Schwankungen dürfen daher wohl den experimentellen Fehlern zugeschrieben werden. Derselbe Schluss gilt auch für die Versuche bei 30° zwischen 200 und 25 mm. (Es wurden bei 30° keine Bestimmungen oberhalb 200 mm ausgeführt.) Unterhalb 25 mm zeigt sich jedoch eine entschiedene Abnahme in den K-Werten, und Spuren eines ähnlichen Verhaltens sind in den Versuchen bei 20° und auch im Versuche bei 9° zu bemerken. Möglicherweise ist diese Abnahme dadurch zu erklären, dass die vorhandene Mischung von Stickstoff und Wasserdampf eine Hülle um den Phosphor bildet, durch welche der Sauerstoff und der Phosphordampf diffundieren müssen, bevor sie miteinander in Berührung kommen. Wir dürfen daher sagen, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Ge-

schwindigkeit der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchtem Sauerstoff mit dem Drucke im folgenden Zusammenhange steht:

$$-\frac{dp}{dt} = Kp \,.\, \ln \frac{P}{P-p}.$$

Oberhalb eines gewissen Grenzdruckes (welcher wahrscheinlich von der Temperatur abhängig ist) verliert diese Gleichung ihre Gültigkeit, indem die Reaktion sehr viel langsamer vor sich geht, als daraus zu berechnen ist.

Phosphor und getrockneter Sauerstoff.

Mit getrocknetem Sauerstoff wird ein ganz anderes Resultat erhalten. Die Versuche wurden auf die schon beschriebene Weise angestellt, nur wurde das Wasser im Glasgefässe A (Fig. 1) durch Phosphorpentoxyd ersetzt. Im ersten Versuche blieb der Sauerstoff eine Woche lang in Berührung mit dem Phosphorpentoxyd, im zweiten zwei Tage lang. Die erhaltenen Zahlen werden in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle III.

Phosphor und getrockneter Sauerstoff.

Temperatur 20·87—21·26°.

Druck des Phosphordampfes = 0·12 mm.

Zeit in Min. t	Totaldruck P	Partialdruck des Stickstoffs (a)	Partialdruck des Sauerstoffs p	K_1	K
0	433·5	56·5	377·0		
70	433·3				
0	231·9	30·3	201·6		
15	231·9		201·6		
55	231·5		201·2		
110	230·5		200·2	1·23	
0	122·0	16·0	106·0		
20	117·2		101·2	23·4	2·31
120	86·2		70·2	27·5	2·95
142	78·9		62·9	27·7	3·02
161	71·1		55·1	28·2	3·18
181·5	62·2		46·2	29·0	3·31
192	57·1		41·1	29·3	3·45
204	50·4		34·4	30·0	3·63
218	36·7		20·7	32·5	4·29
227	34·9		18·9	31·7	4·21
236	26·0		10·0	33·0	4·73
253·5	21·7		5·7	31·9	4·83

Temperatur = 20·4° — 20·65°.
Druck des Phosphordampfes = 1·035 mm Bromnaphtalin.

t	P in mm Bromnaphtalin	a in mm Bromnaphtalin	p in mm Quecksilber	K_1	K
0	1412·8	59·4	150·4	—	
18	1395·8		148·5	35·1	
35	1381·5		146·9	32·8	
0	1082·5	46·7	115·1	—	
31	1036		109·9	45·7	
45	1012·7		107·3	48·9	
0	608	28·0	64·4	—	—
10	589		62·3	46·0	1·93
19	566		59·8	52·9	2·23
21·5	561		59·2	52·2	2·21
35	531·5		55·9	51·6	2·22
48·5	498·5		52·3	52·4	2·29
67	451·5		47·1	53·2	2·38
106	347		35·4	53·4	2·53
116	313		31·7	54·2	2·62
127·5	270		26·9	55·1	2·74

Die Reaktion fängt jetzt bei einem viel niedrigeren Drucke als früher an. Bei einem Sauerstoffdrucke von 377 mm fand keine Reaktion statt, bei 202 mm ging sie sehr langsam vor sich. Der Zusammenhang zwischen dem Drucke des Sauerstoffs und der Geschwindigkeit seiner Einwirkung auf Phosphor wird in Fig. 3, Kurve I, graphisch dargestellt. Die Kurve ist in der schon beschriebenen Weise mit Hilfe der

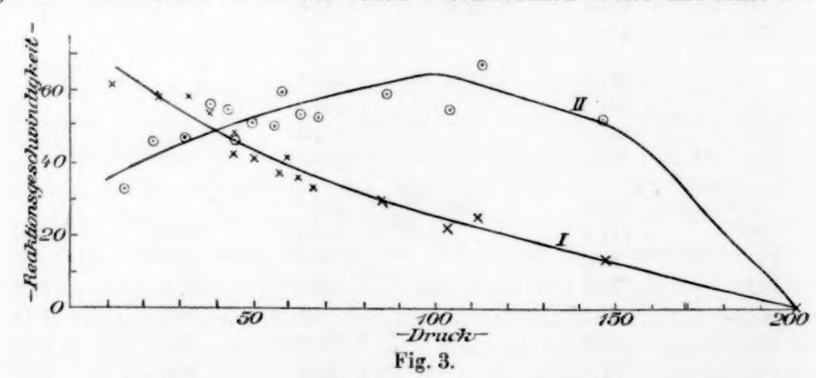


Fig. 3.

Zahlen in Tabelle III gezeichnet worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, vom Werte Null bei 200 mm ausgehend, scheint bei abnehmendem Drucke fortwährend zu wachsen, ohne einen Maximalwert (wie bei feuchten Gasen) zu erreichen. Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter

Verdampfungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, mit deren Hilfe Kure I gezeichnet wurde, durch die entsprechenden Werte der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors geteilt. Die erhaltenen Zahlen werden in Kurve II (Fig. 3) graphisch dargestellt. Sie sind leider sehr unregelmässig. Es scheint jedoch, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 0 bis 70 mm der Quadratwurzel des Druckes proportional ist. Wir können also schreiben:

$$-\frac{dp}{dt} = K_1 p^{1/2} \ln \frac{P}{P-p'} \tag{3}$$

Diese Gleichung ist sehr ähnlich derjenigen, welche früher für die Reaktion zwischen Phosphor und feuchtem Sauerstoff gefunden worden ist; nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdrucke, anstatt dem Sauerstoffdrucke selbst, proportional gesetzt worden. Nach Entwicklung des Logarithmus kann diese Gleichung integriert werden. Kleine Glieder vernachlässigend, erhalten wir:

$$-K_1 t = \frac{2}{3p'}\left(P-a\right)^{3/2} + \left(\frac{2a}{p'}-1\right)\left(P-a\right)^{1/2} + \text{konst.}$$

Um den Wert der Konstante zu erhalten, haben wir gleichzeitig $P = P_0$ und $t = 0$, wo P_0 der Gesamtdruck beim Anfange des Versuches ist.

Nach Einführung des Wertes der Konstante wird die Gleichung:

$$K_1 t = \frac{2}{3p'}\left[\left(P_0-a\right)^{3/2} - \left(P-a\right)^{3/2}\right] + \left(\frac{2a}{p'}-1\right)\left[\left(P_0-a\right)^{1/2} - \left(P-a\right)^{1/2}\right] \tag{3a}$$

Die Zahlen unter K_1 (Tab. III) sind mit Hilfe dieser Gleichung berechnet worden. Wie ersichtlich bleibt K_1 bei Drucken, welche unterhalb 60—70 mm liegen, annähernd konstant; bei höheren Drucken nimmt es ab. Die Unregelmässigkeit der Zahlen ist wahrscheinlich, wenigstens teilweise, der Bildung eines Überzuges von Phosphoroxyd auf der Oberfläche des Phosphors zuzuschreiben. Es scheint daher, dass bei konstant bleibender Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors die Geschwindigkeit der Einwirkung von trockenem Sauerstoff proportional der Quadratwurzel aus seinem Drucke zu setzen sei. Bei 21° bleibt dies nur bis zu einem Drucke von 60—70 mm gültig; oberhalb dieses Druckes nimmt die Geschwindigkeit ab. Es ist von einigem Interesse, dass die grösste Geschwindigkeit der Reaktion (bei konstanter Verdampfungsge-

schwindigkeit des Phosphors) bei einem Drucke von ca. 70 mm vorkommt. Nach van't Hoff ist dieser Druck auch für die Reaktion zwischen Sauerstoff und Phosphorwasserstoff der günstigste. Zum Vergleiche werden die aus Gleichung (2b) berechneten Werte von K auch in Tabelle III angegeben. Die Zahlen nehmen bei fallendem Drucke ziemlich stark zu.

Schwefel und Sauerstoff.

Der Flüchtigkeit des Reaktionsproduktes wegen bleibt die Oberfläche des Schwefels unverändert, infolgedessen läuft die Reaktion regelmässiger als im letzten Falle. Die ersten Versuche wurden auf dieselbe Weise wie früher angestellt, nämlich bei konstantem Volum und veränderlichem Drucke. Das wesentlichste des Apparates wird in Fig. 4 dargestellt. Ein Glasrohr mit zwei angeblasenen Kugeln (B, S), dessen Gesamtvolum 60—70 cc war, wurde bei S mit 1 bis 2 g Schwefel und bei B mit 5—6 g Natronkalk gefüllt und vor der Gebläseflamme zugeschmolzen. Mittels des kapillaren Rohres D kommunizierte das Rohr mit einem Manometer und dem Hahne E, welcher zum Einfüllen des Sauerstoffs diente. Um die Temperatur konstant bei etwa 160° zu halten, wurde der Apparat in den Dämpfen von siedendem Terpentin erhitzt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate eines Versuches, welcher auf diese Weise ausgeführt wurde.

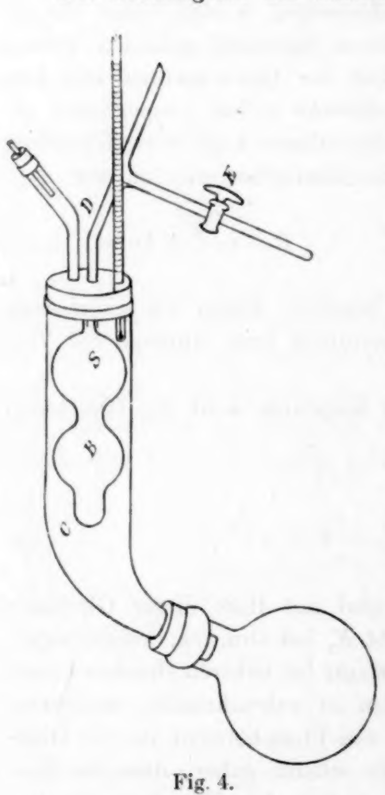


Fig. 4.

K_1 wurde mittels der durch Integration von Gleichung (3) erhaltenen Gleichung berechnet. Wegen der Grösse von p' wird Gleichung (3a) in diesem Falle ungenügend. Unter Berücksichtigung von zwei weiteren Gliedern der Reihe, welche durch Entwickelung des Logarithmus entsteht, erhalten wir

$$-K_1 t = \frac{2}{3p'}\left(P-a\right)^{3/2} + \left(\frac{2a}{p'} - 1 - \frac{p'^2}{24aP}\right)\left(P-a\right)^{1/2}$$

$$-\frac{p'(4a+p')}{24a^{3/2}} \tan^{-1}\left(\frac{P-a}{a}\right)^{1/2} \dots + \text{konst.} \qquad (3b)$$

Die Integrationskonstante wurde wie früher angegeben bestimmt. Mit Ausnahme der ersten Zahl bleiben die Werte von K_1 (Tabelle IV) sehr befriedigend konstant.

Tabelle IV.

Schwefel und Sauerstoff.

Temperatur 156°,
Dampfdruck des Schwefels = 11·5 mm [1]),
Druck des Stickstoffs = 8·1 mm.

Zeit vom Anfange in Minuten $= t$	Druck P	Partialdruck des Sauerstoffs $= p$	K_1
0	132·5	114·0	—
18	121	102·5	74
41	107·2	88·7	64
58	93·4	74·9	65
75	79·9	61·4	63
84	71·6	53·1	65
97	58·7	40·2	65
107	47·6	29·1	65
119	30	11·5	65
128	20	1·5	63

Gleichung (3) lässt sich also auch auf die Reaktion zwischen Schwefel und Sauerstoff anwenden. Es wurde jedoch gefunden, dass mittels einer anderen Versuchsanordnung, worin der Druck konstant, das Volum dagegen veränderlich war, bessere Resultate erhalten werden konnten. Mit dieser Anordnung wird es möglich, mehrere Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei jedem Drucke zu machen, wodurch zufällige Schwankungen eliminiert werden können. Z. B. wurde es immer gefunden, dass beim Anfange eines Versuches die Geschwindigkeit der Abnahme des Volums bei konstantem Druck nicht konstant war. Die Reaktion hatte anfangs eine zu grosse Geschwindigkeit, welche nur nach einiger Zeit konstant wurde. Hierdurch wird ohne Zweifel der abnorm grosse Wert von K_1 beim Anfange des Versuchs in Tabelle IV erklärt.

[1]) Beim Ende dieses Versuches blieb der Druck bei weiterem Erhitzen konstant = 18·5 mm. Nach Abkühlen bis 12° nahm er auf 5·4 mm ab. Daraus berechnet sich der Druck des Schwefeldampfes bei 156° zu 10·4 mm. Ein zweiter Versuch ergab 12·6 mm.

Der Apparat, welcher schliesslich angenommen wurde, wird in Fig. 5 dargestellt.

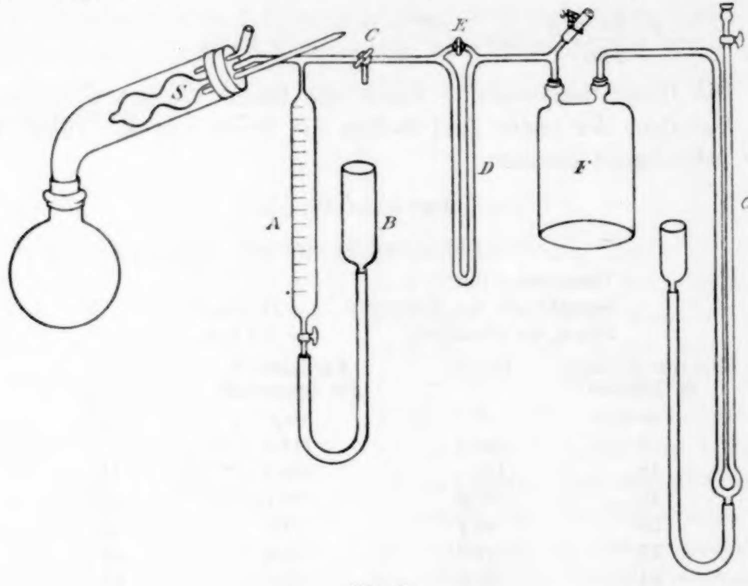


Fig. 5.

Das Rohr *S*, welches den Schwefel und Sauerstoff enthält, bleibt unverändert. Das Messrohr *A* ist in $^1/_{10}$ cm³ geteilt und enthält Quecksilber, dessen Höhe mittels des Behälters *B* verändert werden konnte. *C* ist ein Dreiweghahn, *D* ein kleines Bromnaphtalinmanometer, welches zur Herstellung von gleichem Drucke in den links davon stehenden Teilen des Apparates und in der Flasche *F* diente. Vermittelst des Hahnes *E* konnten diese zwei Teile des Apparates in Verbindung miteinander gesetzt werden. Die Flasche *F*, welche zum Konstanthalten des Druckes dient, ist mit dem Manometer *G* und mit der Luftpumpe verbunden. Der Teil des Apparates, welcher in der Figur links von *D* steht, wurde zuerst mit Sauerstoff unter einem etwas grösseren Drucke als dem in *F* herrschenden gefüllt, der Hahn *E* einen Augenblick geöffnet, um diesen Druckunterschied auszugleichen, und der Stand des Quecksilbers in *A* abgelesen. Durch Hebung des Behälters *B* ist es leicht, den Druck konstant und gleich demjenigen in *F* zu halten. Die Abnahme des Volums pro Minute, auf einen gegebenen Druck berechnet, wird dann der Reaktionsgeschwindigkeit proportional. Nachdem die Geschwindigkeit der Reaktion konstant geworden ist, stellt man einen neuen Druck in *F* dar, öffnet den Hahn *E*, um den Druckunter-

schied wieder auszugleichen, und fährt weiter mit Messungen bei dem neuen Drucke fort. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind in Tabelle V enthalten. Darin bedeuten

$\frac{\Delta v}{\Delta t}$ die Volumveränderung pro Minute, beim Drucke P gemessen.

$\frac{dv}{dt}$ die Geschwindigkeit der Abnahme des Volums auf einen Druck von 819·7 mm berechnet.

$\frac{dv}{dt}$ ist der pro Minute in Schwefeldioxyd umgewandelten Sauerstoffmenge, d. h. der Reaktionsgeschwindigkeit, proportional.

Tabelle V.

Schwefel und Sauerstoff.

Druck P	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$	$\frac{dv}{dt}$	Temp.	K_2	k
809·8	0·0176	0·0174	158	0·0985	0·0035
587	0·0244	0·0175	158	0·0841	0·0035
380·6	0·0459	0·0213	158	0·0820	0·0042
198·5	0·147	0·0356	159	0·0975	0·0069
105·6	0·456	0·0588	159	0·118	0·0156
43·8	1·77	0·0946	159	0·108	0·0163
819·7	0·0149	0·0149	158	0·085	0·0030
578·7	0·0243	0·0172	159	0·082	0·0034
422·2	0·0349	0·0180	159	0·088	0·0043
306	0·0653	0·0244	159·5	0·084	0·0048
194	0·133	0·0315	159·2	0·085	0·0061
147·3	0·222	0·0399		0·093	0·0077
95·9	0·455	0·0532	159·4	0·098	0·0100
41·8	1·84	0·0938		0·104	0·0161

Die Konstante K_2 ist aus der nachfolgenden, wesentlich mit Gleichung (3) übereinstimmenden Gleichung berechnet worden:

$$-\frac{dv}{dt} = K_2 P^{1/2} \ln \frac{P}{P-p'}.$$

k (in Tab. V) wird mit Hilfe der folgenden Gleichung erhalten:

$$-\frac{dv}{dt} = k \,.\, P \,.\, \ln \frac{P}{P-p'}.$$

Wie ersichtlich giebt die erste dieser Gleichungen, worin die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem Drucke proportional gesetzt wird, eine viel bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, als diejenige, worin Proportionalität zwischen dem Drucke selbst und $\frac{dv}{dt}$ angenommen wird. Die Kurven in Fig. 6 stellen den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Druck dar.

Kurve I ist mit den Werten von $\frac{dv}{dt}$ als Ordinate, und denjenigen vom Druck als Abscissen gezeichnet worden. Sie besitzt eine ausgeprägte Ähnlichkeit mit derjenigen, welche für Phosphor und trockenen Sauerstoff gefunden wurde; die Geschwindigkeit nimmt nämlich bei fallendem Drucke immer zu. In Kurve II (Fig. 6) sind die Ordinaten

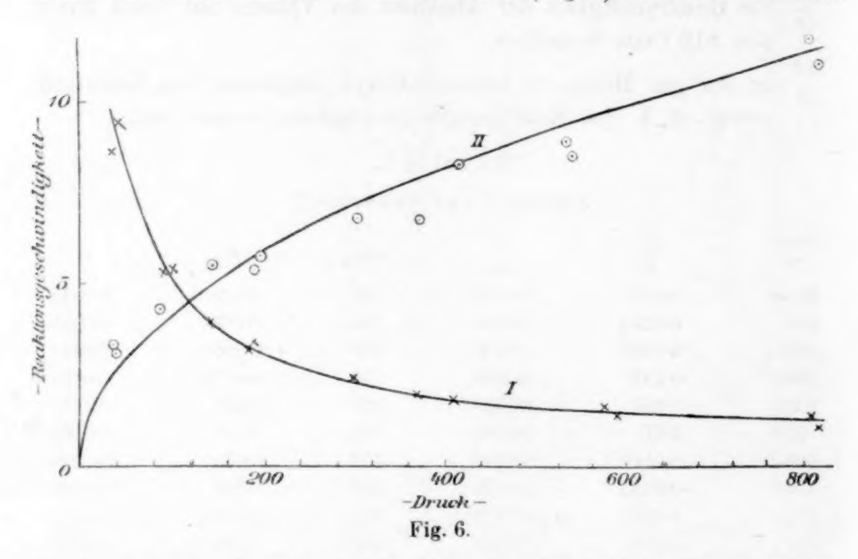


Fig. 6.

der Quadratwurzeln aus den Drucken proportional genommen worden. Die für die Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels korrigierten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dv}{dt} / \ln \frac{P}{P-p}$, sind in der Figur durch Kreise dargestellt worden. Die Punkte stimmen ziemlich befriedigend mit der theoretischen Kurve überein. Von Interesse ist es, dass in diesem Falle die ganze Kurve (bis 800 mm) zu dem kleinen Teile der Phosphor-trockenen-Sauerstoff-Kurve zwischen 0 und 70 mm korrespondiert. Ob eine Maximumgeschwindigkeit, ähnlich derjenigen, welche mit Phosphor und Sauerstoff beobachtet wurde, auch mit Schwefel und Sauerstoff bei höheren Drucken vorkommt, muss durch weitere Versuche entschieden werden.

Aldehyd und Sauerstoff.

In den bis jetzt beschriebenen Versuchen mit festen oder flüssigen Körpern übt die Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz einen so grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, dass es nicht

leicht ist, den Einfluss der Sauerstoffkonzentration darauf vollkommen sicher zu bestimmen. Es scheint jedoch sehr wahrscheinlich, dass in getrocknetem Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdrucke proportional sei. Um weitere Belege für die Richtigkeit dieses Resultates zu erhalten, wurden Versuche mit Sauerstoff und Aldehyddampf angestellt. Die Reaktion ging bei 20° mit bequem messbarer Geschwindigkeit vor sich. Es wurde angenommen, dass Aldehyddampf bei 20° und bei Drucken, welche ca. 550 mm nicht überschritten, mit genügender Annäherung als Idealgas angesehen werden konnte.

Zahlreiche Versuche, die gebildete Essigsäure durch irgend eine nicht auf das Aldehyd einwirkende Substanz zu absorbieren, blieben ohne befriedigenden Erfolg. PbO, ZnO, $BaCO_3$, C_2H_3OK (wasserfrei) erzeugten alle eine mehr oder weniger schnelle Verminderung der Menge des Aldehyddampfes. Die Versuche wurden daher ohne die Hilfe eines solchen absorbierenden Mittels ausgeführt. Der Apparat (Fig. 7) war sehr ähnlich demjenigen, welchen van't Hoff zu seinen Studien über die Bildung von Wasser aus Knallgas (Études de dynam. chimique, p. 53) und über die Zersetzung von PH_3 und AsH_3 verwendete.

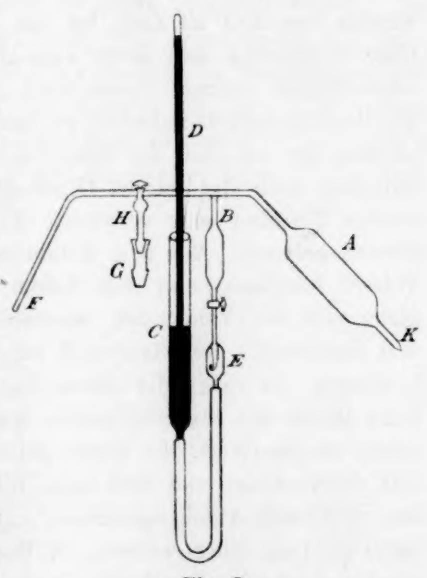


Fig. 7.

Im Gefässe A (Fig. 7), welches 60—70 ccm enthält und in einem Wasserbade bei konstanter Temperatur steht, findet die Reaktion statt. Um den Teil des Reaktionsgemisches, welcher die Lufttemperatur besitzt, möglichst klein zu machen, wurden die Röhren, welche A mit den übrigen Teilen des Apparates in Verbindung setzen, von kapillarem Durchmesser gewählt. Der Druck der Gase im Apparate wird mittels des Manometers BCD gemessen. Durch Hebung oder Senken des Behälters C wurde das Niveau des Quecksilbers immer auf B gebracht, bevor eine Ablesung vorgenommen wurde. Der Druck ergiebt sich dann aus dem Niveauunterschied zwischen B und D, welcher gewöhnlich mittels eines vertikalen Millimetermassstabes, bisweilen auch mittels

eines Kathometers abgelesen wurde. CD ist ein Barometerrohr, welches unter dem Quecksilber bei C täuscht. Bei E wurden Luftblasen, welche zuweilen zwischen Glas und Gummischlauch durchdringen, zurückgehalten. Vermittelst des Dreiweghahnes H kommuniziert der Apparat entweder mit einer Luftpumpe (durch F), oder mit einem kleinen flüssiges Aldehyd enthaltenden Gefässe G, welches mittels eines Schliffes dem unteren Rohre des Hahnes angepasst wird. Um den Aldehyddampf einzubringen, wird der möglichst luftleere Apparat in Verbindung mit dem flüssigen Aldehyd in G gesetzt. Der Aldehyddampf destilliert hinein; nach einigen Wiederholungen dieser Operation wird die Luft vollständig durch Aldehyddampf verdrängt. Man macht nun den Hahn H zu, setzt den Apparat in das Wasserbad hinein und liest den Druck des Aldehyddampfes ab. Man entfernt jetzt das Gefäss G, setzt F mit dem Sauerstoffbehälter in Verbindung und leitet einige Zeit einen Strom von über $CaCl_2$ getrocknetem Sauerstoff durch FH. Der Hahn H wird jetzt schnell geöffnet, um den Sauerstoff in den Apparat einzulassen, und wieder zugeschlossen, und der Druck abgelesen. Weitere Ablesungen wurden von Zeit zu Zeit, bis ans Ende der Reaktion, gemacht. Die Gase vermischen sich nicht sogleich, es wurde also die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs etwas klein gefunden. Um aus den Versuchen die Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen, muss man die Zusammensetzung der am Ende der Reaktion übrig bleibenden Gase kennen. Unmittelbar nach der letzten Druckablesung wurde daher (aus einer tarierten Flasche) sehr verdünnte Kalilauge[1]) in den Apparat hineinfliessen gelassen. Aus dem Volum des Apparates (durch Auswägen mit Wasser bestimmt) und dem Volum der hineingesogenen Kalilauge ergiebt sich das Volum des zurückbleibenden Gemisches von Stickstoff und Sauerstoff. Der Sauerstoff wurde mit alkalischer Pyrogallollösung bestimmt. In vielen der ersten Versuche blieb eine ziemlich beträchtliche Menge des übrigbleibenden Gases von der alkalischen Pyrogallollösung unabsorbiert. Es wurde jedoch schliesslich gefunden, dass dieses Gas verbrennbar, und dass seine Bildung mit irgend einer Einwirkung des Sauerstoff-Aldehydgemisches auf das Quecksilber des Manometers unter Bildung einer weissen, in Wasser unlöslichen Substanz begleitet wurde. Nachdem die Oberfläche des Quecksilbers durch eine sehr kleine Menge von Bromnaphtalin geschützt wurde, fand keine Bildung der weissen Substanz mehr statt, und das übrigbleibende, von Pyrogallollösung nicht absorbierte Gas (dessen Menge sehr klein war), verbrannte

[1]) Es wurde Kalilauge benutzt, um Aldehyd zu polymerisieren.

sich nicht mehr. Eine andere Fehlerquelle wurde in der beschleunigenden Einwirkung des Lichtes gefunden. Der folgende Versuch scheint diese Einwirkung zu zeigen.

Temperatur = 19·98 — 20·07°.

Zeit			Sauerstoffdruck $= p_1$	Aldehyddruck $= p_2$	K_1	
11	26	Vorm.	196·8	543·2	—	Bewölkter Himmel
11	50	„	182·0	510·2	0·76	„ „
12	21	Nachm.	160·4	457·6	0·89	„ „
2	33	„	86·3	269·5	1·19	Apparat dem Sonnenlichte ausgesetzt
3	6	„	72·8	241·3	1·24	
3	56	„	57·5	211·2	1·27	
7	8	„	28·7	158·1	1·20	
8	17	„	23·7	149·1	1·08	Beinahe dunkel.

Die Konstante K wurde mittels der in den folgenden Seiten enthaltenen Gleichung (5) berechnet. Die Werte schienen einen Einfluss des Lichtes zu zeigen, daher wurden die Versuche im Dunkeln ausgeführt. Der Apparat muss auch sehr sorgfältig gereinigt werden. Zu diesem Zweck bleibt er, mit einer Lösung von Permanganat und Salzsäure gefüllt, über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde mittels Oxalsäure entfernt, der Apparat gut mit destilliertem Wasser ausgewaschen und in einem Luftstrome getrocknet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche, welche unter diesen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden.

Tabelle VI.

Aldehyd und Sauerstoff.

Zeit vom Anfange in Min. $= t$	Sauerstoffdruck $= p_1$	Aldehyddruck $= p_2$	Gesamtdruck $= P$	$K \times 10^5$
0	225·8	536	785	—
67	210·3	499·1	744·5	2·91
117	200·5	466·9	702·5	2·94
190	188·1	427·3	651·5	2·81
259	177·1	395·8	608	2·84
270	174·6	388·8	598·5	2·93
296	167·2	368·7	571	3·16
332	161·4	353·5	550	3·19
386	150·7	324·7	510·5	3·43
476	136·6	292·3	464	3·57
673	118·3	251·6	405	3·40
1303	83·8	183·1	302	3·29

Temperatur = 20·1° — 20·32°.

Partialdruck des Sauerstoffs zum Schluss des Versuches = 83·4 mm,

„ „ Stickstoffs „ „ „ „ = 23·7 mm,

Gesamtdruck zum Schluss des Versuches = 301 mm,
Dampfdruck der Essigsäure bei 20·2° = 11·4 mm[1]),
K' = 0·002873.

t	p_1	p_2	P	$K \times 10^5$
0	489·6	291·2	799	—
72	485·3	281·7	790·5	0·96
98	480·6	273·2	781	1·52
132	475·5	251·2	766·5	1·81
163	470·0	249·2	749	2·05
229	457·2	220·5	707·5	2·87
325	441·6	186·1	657·5	2·94
464	424·2	159·5	603·5	3·11
617	409·1	119·1	558	3·18
1330	376·5	57·2	463·5	3·00

Temperatur = 20·5° — 20·7°.
Gesamtdruck des übrigbleibenden Gases = 473·5 mm,
Partialdruck „ „ Sauerstoffs = 376·5 mm,
„ „ „ Stickstoffs = 18·2 mm,
Dampfdruck der Essigsäure bei 20·6° = 11·6 mm,
K' = 0·00103.

t	p_1	p_2	P	$K \times 10^5$
0	595·7	270·0	878	—
146	—		878	—
0	533·2	241·6	785·7	—
136	532·3	239·9	783·1	—
1163	532·3	239·7	782·9	—
0	373	178·5	559·3	—
353	346·8	122·8	488·8	2·82
421	344·6	118·2	481·8	2·59
501	342·7	114·2	476·1	2·34

Temperatur = 20·8°.
Gesamtdruck zum Schluss des Versuches = 442·6 mm,
Partialdruck des Sauerstoffs am Schluss des Versuchs = 331·9 mm,
„ „ Stickstoffs „ „ „ „ = 7·8 mm.
K' = 0·001767.

Um aus der Druckabnahme die umgewandelte Menge von Aldehyd und Sauerstoff zu berechnen, müssen wir die lösende Wirkung der gebildeten Essigsäure auf das Aldehyd mit in Rechnung bringen. Wir setzen den Aldehyddruck am Anfange des Versuchs $= a$ mm, den Sauerstoffdruck $= b$ mm und den Stickstoffdruck $= N$ mm. Setzen wir auch den Gesamtdruck des Gasgemisches zu irgend einer Zeit t Minuten nach dem Anfange des Versuches $= P$ und nehmen wir an, dass zu diesem

[1]) Kahlbaum, Diese Zeitschr. **13**.

Augenblick x mm Sauerstoff sich mit $2x$ mm Aldehyd verbunden haben. Zuerst bleibt die gebildete Essigsäure dampfförmig, und indem ihre Dampfdichte bei 20° zweimal den theoretischen Wert besitzt, verbinden sich 2 Vol. von Aldehyddampf mit 1 Vol. Sauerstoff, unter Bildung von 1 Vol. Essigsäuredampf. Druck und Volum der Essigsäure sind daher gleich denjenigen des Sauerstoffs, aus welchem sie entstand. Den Druck der Mischung finden wir also aus

$$P = (a - 2x) + (b - x) + x + N$$
$$= a + b - 2x + N.$$

Am Anfange des Versuches war der Druck $P_0 = a + b + N$, wir haben also
$$2x = P_0 - P.$$

Nach einiger Zeit erreicht der Essigsäuredampf seinen Maximaldruck (m mm sagen wir), und tropfbar flüssige Essigsäure wird gebildet. Die Menge dieser Essigsäure ist $(x - m)$ proportional. Nehmen wir an, dass das in der Essigsäure gelöste Aldehyd dem Henryschen Gesetze gehorcht, so muss die aufgelöste Menge von Aldehyd dem Aldehyddrucke p_2 und auch der Menge der tropfbarflüssigen Essigsäure proportional sein. Den Druck des Aldehyds bekommen wir aus

$$p_2 = a - 2x - k'(x - m)p_2$$

oder
$$p_2 = \frac{a - 2x}{1 + k'(x - m)}, \tag{4}$$

wo $2x$ die Druckabnahme wegen Umsetzung des Aldehyds in Essigsäure bedeutet, $k'(x - m)p_2$ diejenige wegen dessen Auflösung in der flüssigen Essigsäure, und k' eine konstante ist. Wenn die Annahme, dass Aldehyddampf in Essigsäure gelöst dem Henryschen Gesetze gehorche, auch nicht genau der Wahrheit entspricht, wird kein grosser Fehler begangen werden, weil die gelöste Menge von Aldehyd nicht gross ist. Setzen wir auch den Gesamtdruck gleich der Summe der Teildrucke der vorhandenen Gase, so erhalten wir:

$$P = (b - x) + p_2 + m + N.$$

Durch Substitution aus (4) wird diese Gleichung

$$P = (b - x) + \frac{a - 2x}{1 + k'(x - m)} + m + N.$$

Aus dieser Gleichung erhält man x, wenn k' bekannt ist. Die Analyse der Gase, welche am Ende des Versuches zurückbleiben, giebt eine unabhängige Bestimmung von x, aus welcher k' berechnet wird. Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der gegenseitigen Einwirkung von Sauerstoff und Aldehyd und deren Konzentrationen (oder

Drucken, welche den Konzentrationen proportional sind) wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$-\frac{dp_1}{dt} = Kp_1^{1/2}p_2, \qquad (5)$$

wo p_1 der Teildruck des Sauerstoffs, p_2 der des Aldehyds und $-\frac{dp_1}{dt}$ die Geschwindigkeit der Abnahme des Sauerstoffdruckes ist.

Um diese Gleichung zu integrieren, setzen wir aus Gleichung (4) $p_2 = \frac{a - 2x}{1 + k'(x - m)}$, $p_1 = (b - x)$ und $-\frac{dp_1}{dt} = \frac{dx}{dt}$.

Wir erhalten

$$\frac{dx}{dt} = K(b - x)^{1/2}\left(\frac{a - 2x}{1 + k'(x - m)}\right),$$

woraus durch Integration

$$Kt = \frac{2k'm - k'a - 2}{4\left(\frac{2b - a}{2}\right)^{1/2}} \ln \frac{(b - x)^{1/2} - \left(\frac{2b - a}{2}\right)^{1/2}}{(b - x)^{1/2} + \left(\frac{2b - a}{2}\right)^{1/2}} + $$

$$+ k'(b - x)^{1/2} + \text{konst.} \qquad (5a)$$

Der Wert der Konstante ergiebt sich aus der Bedingung, dass für $t = 0$, $x = 0$ ist.

Diese Form der integrierten Gleichung lässt sich nur dann anwenden, wenn $(2b - a)$ positiv ist. Im Falle, dass überschüssiges Aldehyd anwesend und daher $(2b - a)$ negativ ist, bringt man die integrierte Gleichung in die folgende Form:

$$Kt = \frac{2k'm - 2 - k'a}{2\left(\frac{a - 2b}{2}\right)^{1/2}} \tan^{-1} \frac{(b - x)^{1/2}}{\left(\frac{a - 2b}{2}\right)^{1/2}} + k'(b - x)^{1/2} + \text{konst.} \qquad (5b)$$

Die Werte von K in Tabelle VI sind mittels Gleichungen (5a) und (5b) berechnet worden. Sie zeigen, dass bis zu einem Sauerstoffdrucke von 450 mm die Gleichungen in Einklang mit den experimentellen Resultaten sind. Bei Sauerstoffdrucken, welche grösser als 450 mm sind, nehmen jedoch die K-Werte ab. Dieses Verhalten scheint auf das Bestehen einer oberen Druckgrenze hinzuweisen, oberhalb welcher die Reaktion entweder gar nicht oder viel langsamer, als aus Gleichung (5) sich ableiten lässt, vor sich gehen wird. Thatsächlich fand in dem letzten Versuche, dessen Resultate in Tabelle VI gegeben werden, bei oberhalb 530 mm liegenden Sauerstoffdrucken keine Reaktion mehr statt. Es sind jedoch weitere Versuche nötig, um dieses sehr inter-

essante Verhalten ganz ausser Zweifel zu setzen. Wir können daher sagen, die gegenseitige Einwirkung von Aldehyddampf und Sauerstoff unter Bildung von Essigsäure erfolgt mit einer Geschwindigkeit, welche dem Drucke des Aldehyddampfes und der Quadratwurzel aus dem Drucke des Sauerstoffes proportional ist. Möglicherweise besteht ein Sauerstoffdruck, oberhalb welchem die Reaktion langsamer vor sich geht.

Interpretation der Resultate.

Nach van't Hoff[1]) lässt sich die Geschwindigkeit einer Reaktion von der allgemeinen Form

$$mA + nB + \cdots = pC + qD + \cdots$$

in folgender Weise ausdrücken:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k \,.\, C_A^m . C_B^n \,.\,.\,.\,.\,. \qquad (6)$$

wo $-\frac{dC_1}{dt}$ die Geschwindigkeit, womit das erste System A, B . . . in das zweite C, D . . . übergeht, C_1 die Konzentration des ersten Systems ist, und C_A, C_B . . . die Konzentrationen der Substanzen A, B . . ., m, n . . . die Zahlen der verschiedenen Molekülgattungen A, B . . . sind, welche an der Reaktion teilnehmen. Wo diese letzten Zahlen nicht bekannt sind, lassen sie sich aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

Im Falle der Reaktion zwischen Sauerstoff und Aldehyd ist $-\frac{dC_1}{dt}$ [Gleichung (6)] $-\frac{dp_1}{dt}$ [Gleichung (5)] proportional. C_A können wir dem Aldehyddrucke, C_B dem Sauerstoffdrucke proportional setzen. Nach Einführung dieser Werte in (6) erhalten wir

$$-\frac{dp_1}{dt} = \text{konst}\, p_2{}^m p_1{}^n.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit (5), so sehen wir, dass $m = 1$ und $n = 1/2$ ist.

Wir dürfen daher annehmen, dass die Reaktion zwischen Aldehydmolekeln und Sauerstoffatomen stattfindet, und dass sie in folgender Weise zu schreiben ist:

$$C_2H_4O + O = C_2H_4O_2.$$

Die Annahme, dass eine sehr kleine Zahl von Sauerstoffatomen immer in gewöhnlichem Sauerstoffgas besteht, steht auch in vollem Einklang mit unseren gegenwärtigen diesbezüglichen Kenntnissen. Bekanntlich wurde A. W. Williamson durch seine Studien über Äther-

[1]) Études de Dynamique Chimique.

bildung zur Annahme geleitet, dass die Atome, woraus die Molekeln eines Gases zusammengesetzt sind, häufig ihre Begleiter wechseln. In jedem Augenblicke müssen daher einige Atome in Freiheit sein.

Die auf den Erscheinungen der Elektrolyse begründete Clausiussche Theorie und auch die neuere Arrheniussche nehmen einen ähnlichen Zustand in Lösungen von Elektrolyten an. Die auf den Ideen von Williamson und Clausius gegründete mathematische Theorie der Reaktionen zwischen Gasen, welche von J. J. Thomsen[1]) im Jahre 1884 veröffentlicht wurde, stimmt auch mit den Resultaten, welche ich mit Aldehyd und Sauerstoff erhalten habe, überein.

Aus anderen Gründen scheint es auch wahrscheinlich, dass Sauerstoffgas freie Atome enthalte. Es ist nämlich kaum zu zweifeln, dass die Sauerstoffmolekel, bei genügend hoher Temperatur, sich in ihren Atomen spalten würde. Das Gleichgewicht zwischen gespaltenen und ungespaltenen Molekeln wird erreicht werden, wenn die Konzentration der Sauerstoffatome einen gewissen durch folgende Gleichung bestimmten Wert besitzt:

$$c_{(O_2)} = k c_{(O)}^2$$

wo $c_{(O_2)}$ die Konzentration der Sauerstoffmolekeln, $c_{(O)}$ die der Atome und k eine von der Temperatur abhängige Konstante ist[2]). Da die Bildungswärme der Sauerstoffmolekel aus ihren Atomen wahrscheinlich positiv ist, wird das Gleichgewicht sich in solcher Weise verschieben, dass bei niedrigeren Temperaturen die Konzentration der Sauerstoffatome kleiner wird. Wahrscheinlich wird sie jedoch nie null, und wir haben, auch bei gewöhnlicher Temperatur,

$$c_{(O)} = k \sqrt{c_{(O_2)}}.$$

Setzen wir die Konzentration der Sauerstoffmolekeln dem Gesamtdrucke proportional, so ist die Konzentration der Sauerstoffatome der Quadratwurzel aus diesem Drucke proportional; und wenn wir annehmen, dass nur die Sauerstoffatome in der Oxydation des Aldehyds teilnehmen, so muss die Geschwindigkeit der Reaktion auch der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdrucke proportional sein.

Wenn nun die Resultate der Versuche mit Aldehyd und Sauerstoff sich auf so einfache Weise erklären lassen, ist es zweifelhaft, ob das auch bei Phosphor und Schwefel der Fall ist. Man konnte erwarten, dass ein verwickelterer Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffdruck bestehen würde. Es ist möglich, dass die Reaktion zwischen getrocknetem Sauerstoff und Phosphor (bezw.

[1]) Phil. Mag. (5) **18**, 233.

[2]) Vergl. van't Hoff, Études de dynam. chim. 127.

Schwefel) in verschiedenen Stufen vor sich geht, z. B.

$$P_4 + O = P_4O\text{[1]}.$$

Die Geschwindigkeit jeder dieser Teilprozesse würde der Konzentration der Sauerstoffatome proportional sein. Mit dieser Anschauungsweise steht auch die Thatsache, dass bei Verbrennung von Phosphor mit ungenügendem Sauerstoff die niedrigeren Oxyde (P_4O_6) gebildet sind, in Einklang.

Die Thatsache, dass Wasserdampf beschleunigend auf die Oxydation von Phosphor und Schwefel einwirkt[2], ist auch mit der Ansicht, dass die oxydierende Wirkung den Sauerstoffatomen zuzuschreiben sei, in Einklang. J. J. Thomsen[3] hat nämlich gefunden, dass die elektrische Entladung (ohne Elektroden) viel leichter durch das feuchte als durch das trockene Gas stattfindet. Scheinbar begünstigt der Wasserdampf die Bildung der Atome, welche die Elektrizität übertragen. Man muss jedoch zugestehen, dass die Ozonbildung, welche die Oxydation von Phosphor nicht nur in feuchtem, sondern nach Marchand[4] auch in trockenem Sauerstoff begleitet, auf unserer Hypothese unerklärt bleibt.

Angesichts der verwickelten Natur der Reaktion, welche zwischen Phosphor und feuchtem Sauerstoff stattfindet, kann man nur Vermutungen über die Erklärung der erhaltenen Resultate wagen. Vielleicht ist der Unterschied in dem Zusammenhange zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Druck der Teilnahme des Wassers in der Reaktion zuzuschreiben.

Die sehr interessante Thatsache, dass die Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor und vielleicht auch von Aldehyd ein Maximum besitzt, bedürfte weiterer Untersuchung.

Zum Schluss erlaube ich mir, Herrn Prof. J. H. van't Hoff, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Die Existenz dieser zuerst von Leverrier dargestellten Substanz ist durch die Arbeit von Reinizer und Goldschmidt (Ber. **13**, 845) wahrscheinlich gemacht.

[2]) Nach Baker oxydiert sich Phosphor in ganz trockenem Sauerstoff gar nicht (H. B. Baker, Phil. Trans. 571. 1888). Unglücklicherweise giebt Baker den Druck des Sauerstoffs nicht genau an. Schwefel verbrennt sich noch in trockenstem Sauerstoff, aber viel langsamer als im feuchten Gase (Baker, auch Dewar, Proc. Roy. Soc. (Jan. 1893).

[3]) J. J. Thomsen, British Association. Oxford 1894.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **50**, 1. 1850.

Amsterdam, 1894.

„Argon", ein neuer Bestandteil der Atmosphäre.

Von

Lord **Rayleigh,** Sec. R. S.,

und

William Ramsay, F. R. S., Prof. der Chemie, University College London[1]).

I. Dichtebestimmung des aus verschiedenen Quellen stammenden Stickstoffes.

In einer früheren Abhandlung[2]) ist gezeigt worden, dass der einer chemischen Verbindung entnommene Stickstoff ungefähr $^1/_2$ % leichter ist als „atmosphärischer Stickstoff".

Die Mittelwerte für die Gewichte der in der Kugel enthaltenen Gase waren folgende:

aus Stickstoffoxyd	2·3001,
aus Stickstoffoxydul	2·2990,
aus salpetrigsaurem Ammonium	2·2987,

während für atmosphärischen Stickstoff gefunden wurde:

mit heissem Kupfer 1892	2·3103,
mit heissem Eisen 1893	2·3100,
mit Eisenoxydulhydrat 1894	2·3102.

Auf Anraten von Professor Thorpe wurden in der Folge Versuche mit Stickstoff angestellt, der durch die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium aus Harnstoff gewonnen war. Das unterbromigsaure Salz wurde aus Handelsmaterial nach den für die Harnanalyse empfohlenen Verhältnissen hergestellt. Die Reaktion ging nach Wunsch, und das Gas konnte so langsam wie erwünscht entwickelt werden.

Bei dem ersten Versuch wurde das Gas nur langsam durch Kali und Phosphorsäureanhydrid hindurchgeleitet, doch zeigte es sich bald, dass der Stickstoff unrein war. Das „träge und geruchlose" Gas griff das Quecksilber der Töpler-Pumpe heftig an und roch wie eine tote Ratte. Was das Gewicht anbetrifft, so war es noch höher, als das des atmosphärischen Stickstoffes.

---

[1]) Von den Verfassern mitgeteilt und aus dem Englischen übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Rayleigh, Über eine bei Dichtebestimmungen von Stickstoff angetroffene Anomalie: Roy. Soc. Proc. **55,** 340. 1894.

Dem Angriff des Quecksilbers und dem schlechten Geruch konnte durch Hinüberleiten des Gases über heisse Metalle sehr abgeholfen werden. Bei den am 6., 9. und 13. Juni vollzogenen Füllungen wurde das Gas durch eine kurze Röhre, die mit feinem Kupferdraht gefüllt und durch einen flachen Bunsen-Brenner erhitzt war, geleitet, dann durch den Ofen über rotglühendes Eisen und weiterhin über Kupferoxyd. Am 19. Juni wurden die Ofenröhren fortgelassen und das Gas nur mit rotglühendem Kupfer behandelt. Das mittlere Resultat, mit den oben erwähnten in Vergleich gebracht, war 2·2985.

Ohne Anwendung von Hitze war es unmöglich, das Angreifen des Quecksilbers zu verhindern. Selbst wenn kein Harnstoff gebraucht wurde und einfach Luft durch die unterbromigsaure Lösung hindurchging, die dann weiter über Quecksilber, das sich in einer U-Röhre befand, bei beständigem Schütteln geleitet wurde, war die Metalloberfläche bald beschmutzt.

Obgleich die Resultate bei dem Stickstoff des Harnstoffs im Vergleich zu denen, wo der Stickstoff aus anderen chemischen Verbindungen gewonnen wurde, interessant waren, wurde der eigentliche Zweck doch nicht erreicht, da es nötig war, die Behandlung mit heissem Metall beizubehalten. Wir haben jedoch gefunden, dass aus salpetrigsaurem Ammonium Stickstoff, dessen Gewicht mit dem oben erwähnten übereinstimmt, ohne Anwendung heisser Röhren hergestellt werden kann. Es ist wahr, dass das Gas leicht nach Ammoniak riecht, was unschwer durch Schwefelsäure gehoben werden kann, und augenscheinlich auch nach Stickstoffoxyden. Der mittlere Wert von drei Füllungen war 2·2987.

Man wird finden, dass trotz des leichten Geruchs nach Stickstoffoxydul kein bemerkbarer Unterschied in der Dichte des aus salpetrigsaurem Ammonium mit oder ohne Anwendung heissen Metalles hergestellten Gases besteht.

Dies Ergebnis ist interessant, da es zeigt, dass die Übereinstimmung der für chemischen Stickstoff gewonnenen Zahlen nicht von der Anwendung der Rotglühhitze bei der Reinigung abhängt.

Die fünf auf mehr oder weniger verschiedenen Wegen für chemischen Stickstoff gewonnenen Resultate sind folgende:

aus Stickstoffoxyd	2·3001,
aus Stickstoffoxydul	2·2990,
aus salpetrigsaurem Ammonium, gereinigt bei Rotglühhitze	2·2987,
aus Harnstoff	2·2985,
aus salpetrigsaurem Ammonium gereinigt in der Kälte	2·2987,
Mittel	2·2990.

Diese ebenso wie die oben für atmosphärischen Stickstoff angeführten Zahlen müssen um 0·0006 verringert werden, der Volumverminderung der entleerten Kugel wegen[1]). Wenn sie dann im Verhältnis von 2·3108 : 1·2572 multipliziert werden, so drücken sie die Gasgewichte in Gramm pro Liter aus. So finden wir den Mittelwerten nach, dass unter normalen Verhältnissen das Gewicht des chemischen Stickstoffes 1·2505, das des atmosphärischen Stickstoffes 1·2572 pro Liter ist.

Es ist von Interesse, die Dichte des aus chemischen Verbindungen gewonnenen Stickstoffes mit der des Sauerstoffes zu vergleichen. Wir haben $N_2 : O_2 = 2{\cdot}2984 : 2{\cdot}6276 = 0{\cdot}87471$, so dass, wenn $O_2 = 16$, $N_2 = 13{\cdot}9954$. Bei dem Vergleich mit chemischem Stickstoff ist das Verhältnis nahezu 16 : 14, nimmt man statt dessen aber atmosphärischen Stickstoff, so entfernt man sich weit von diesem ganzzahligen Verhältnis.

Zu der obigen Reihe muss noch Stickstoff hinzugefügt werden, der auf noch andere Weise hergestellt wurde, und dessen Gewicht erst nach der Isolierung des neuen dichten Bestandteils der Luft bestimmt wurde. In diesem Fall wurde der Stickstoff vermittelst Magnesiums der Luft entnommen. Der so gewonnene Stickstoff wurde dann durch Einwirken von Wasser auf das Magnesiumnitrid in Ammoniak verwandelt und danach durch unterchlorigsaures Calcium frei gemacht. Die Reinigung geschah in gewöhnlicher Weise, einschliesslich des Hinüberleitens über rotglühendes Kupfer und Kupferoxyd. Das Resultat war folgendes:

Leere Kugel:	30. Oktober, 5. November	2·82313,
Volle Kugel:	31. Oktober	0·52395,
	Gasgewicht	2·29918.

Es differiert unbeträchtlich von dem Mittel der anderen Resultate, nämlich 2·2990, und dies ist von besonderem Interesse, da es ein Gas betrifft, das vor dem Versuch einen Teil der Atmosphäre bildete. Über eine weitere, mit einem anderen Apparat gemachte Dichtebestimmung von „chemischem" Stickstoff aus derselben Quelle, Magnesiumnitrid, das durch Hinüberleiten von „atmosphärischem" Stickstoff über glühendes Magnesium hergestellt war, mag hier berichtet werden. Sie unterschied sich von den vorher erwähnten insofern, als die Behandlung mit rotglühendem Kupfer fortgelassen wurde. Nachdem das Nitrid mit Wasser behandelt war, wurde das Ammoniak abdestilliert und in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen; die Lösung wurde allmählich verdampft, das

[1]) Rayleigh, Über die Dichten der wichtigsten Gase: Roy. Soc. Proc. 53, 134. 1893.

trockene Chlorammonium in Wasser aufgelöst und die konzentrierte Lösung mit einer frischbereiteten Lösung von unterbromigsaurem Natrium vermischt. Der Stickstoff wurde in einem Gasometer über Wasser aufgefangen, das zuvor tüchtig gekocht war, um, wenigstens zum Teil, die Luft auszutreiben, und ging dann in die leere Kugel durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd und durch zwei Trockenröhren, von denen die eine Natronkalk, die andere Phosphorsäureanhydrid enthielt.

Bei 18·38° und 754·4 mm Druck wogen 162·843 ccm dieses Stickstoffes 0·18963 g.

Daher Gewicht eines Liters bei 0° und 760 mm Druck = 1·2521 g.

Als mittleres Gewicht eines Liters chemischen Stickstoffes war 1·2505 gefunden. Man sieht daher, dass chemischer Stickstoff, welcher aus „atmosphärischem" Stickstoff, ohne rotglühendem Kupfer ausgesetzt zu werden, gewonnen wird, die gewöhnliche Dichte hat.

Es wurden auch Versuche angestellt, zum Beweis, dass das aus Magnesiumnitrid gewonnene Ammoniak mit gewöhnlichem Ammoniak identisch ist und keine anderen Verbindungen basischen Charakters enthält. Zu diesem Zweck wurde das Ammoniak in Chlorammonium verwandelt und der Prozentgehalt an Chlor durch Titration mit einer Silbernitratlösung festgestellt, die mit reinem, sublimiertem Chlorammonium eingestellt worden war. Die Silberlösung war so stark, dass 1 ccm das Chlor aus 0·001701 g Chlorammonium fällte.

1. Chlorammonium aus orangefarbenem Magnesiumnitrid enthielt 66·35 % Chlor.

2. Chlorammonium aus schwärzlichem Magnesiumnitrid enthielt 66·35 % Chlor.

3. Chlorammonium aus Nitrid mit sehr viel unangegriffenem Magnesium enthielt 66·30 % Chlor.

Nimmt man als Atomgewicht für Wasserstoff $H = 1·0032$, für Stickstoff $N = 14·04$ und für Chlor $Cl = 35·46$, so ist die theoretische Menge Chlor im Chlorammonium 66·27 %.

Aus diesen Resultaten — dass Stickstoff, der aus Magnesiumnitrid gewonnen wird, das seinerseits aus „atmosphärischem" Stickstoff durch Hinüberleiten über rotglühendes Magnesium hergestellt ist, die Dichte von „chemischem" Stickstoff hat, und dass das aus Magnesiumnitrid bereitete Chlorammonium praktisch denselben Chlorgehalt hat wie reines Chlorammonium — kann geschlossen werden, dass rotglühendes Magnesium aus „atmosphärischem" Stickstoff keine andere Substanz aufzunehmen vermag als Stickstoff, welcher fähig ist, mit Wasserstoff eine basische Verbindung einzugehen.

II. Gründe für die Annahme eines bisher unentdeckten Bestandteils der Luft.

Als die Gewichtsverschiedenheiten zuerst angetroffen wurden, versuchte man sie natürlich durch Verunreinigung mit bekannten Stoffen zu erklären. Wasserstoff schien hier vor allem in Betracht zu kommen, da er trotz des Hinüberleitens über rotglühendes Kupferoxyd in dem leichteren Gas vorhanden sein konnte. Aber da das absichtliche Einführen von Wasserstoff in das schwerere Gas, welches danach in derselben Weise mit Kupferoxyd behandelt wurde, keine Wirkung auf sein Gewicht ausübte, musste diese Erklärung aufgegeben werden, und endlich wurde es klar, dass die Differenzen nicht der Anwesenheit bekannter Stoffe zugeschrieben werden konnten. An diesem Punkte angelangt, schien es nicht unwahrscheinlich, die Leichtigkeit des chemischen Verbindungen entnommenen Gases durch teilweise Dissociation der Stickstoffmolekeln N_2 in Atome erklären zu können. Um diese Annahme zu beweisen, wurden beide Gasarten der stillen elektrischen Entladung unterworfen, mit dem Resultat, dass beide ihr Gewicht unverändert beibehielten. Das war entmutigend, und ein weiterer Versuch hatte ein noch ausgesprochener negatives Ergebnis. Das chemische Verhalten des Stickstoffes lässt vermuten, dass dissociierte Atome einen hohen Grad von Wirksamkeit besitzen würden, und dass, obschon sie sich schnell bilden, ihr Bestehen wahrscheinlich nur kurz sein würde. Man kann annehmen, dass sie beim Aufbewahren verschwinden würden, in teilweiser Analogie mit dem bekannten Verhalten des Ozons. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend wurde eine Probe chemisch hergestellten Stickstoffs acht Monate lang aufbewahrt, aber am Ende dieser Zeit zeigte die Dichte keine Zunahme, sie war vollständig unverändert geblieben[1].

Da wir es jetzt als feststehend annahmen, dass das eine oder das andere der Gase eine Mischung sein müsste, die, wie der Fall nun auch liegen mochte, einen Bestandteil enthielt, welcher schwerer oder leichter als gewöhnlicher Stickstoff ist, so hatten wir die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen, möglichen Erklärungen zu erwägen. Abgesehen von der bereits widerlegten Hypothese der Dissociation war es schwer herauszufinden, wie ein Gas chemischen Ursprungs eine Mischung sein konnte. Man müsste denn zwei Arten von Salpetersäure annehmen, was mit den Arbeiten von Stas und anderen über das Atomgewicht dieser Substanz schwer zu vereinbaren wäre. Die in vieler Beziehung einfachste Erklärung war die Existenz eines zweiten Bestand-

---

[1] Roy. Soc. Proc. 55, 344. 1894.

teils in der Luft anzunehmen, aus der Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlensäure bereits entfernt waren. Die erforderliche Menge war verhältnismässig nicht gross. Wenn die Dichte des angenommenen Gases das Doppelte von der des Stickstoffs betrüge, so wäre dem Volum nach nur $^1/_2$ % nötig; betrüge die Dichte noch ein halb mal soviel als die des Stickstoffes, dann würde 1 % noch genügen. Wollten wir diese Erklärung, wenn auch nur vorläufig, annehmen, so hatten wir die Unwahrscheinlichkeit ins Auge zu fassen, dass ein Gas, welches uns von allen Seiten umgiebt und in enormen Mengen vorhanden ist, so lange unentdeckt bleiben konnte.

Die am allgemeinsten anwendbare Methode, um festzustellen, ob ein Gas rein ist oder ein Gemisch von Bestandteilen verschiedener Dichte, ist die Diffusion. Graham gelang es mit ihrer Hilfe eine teilweise Trennung von Stickstoff und Sauerstoff der Luft zu bewirken, trotz der verhältnismässig kleinen Differenz ihrer Dichten. Sollte die Luft ein unbekanntes Gas von der angenommenen Dichte enthalten, so musste diese Thatsache durch Versuche mit Luft, die der Atmolyse unterworfen wurde, festzustellen sein. Obgleich dieser Versuch von vornherein in Aussicht genommen war, wurde er doch erst später ausgeführt, als schon Resultate gewonnen waren, welche an sich genügend beweisen, dass die Atmosphäre ein bisher unbekanntes Gas enthält.

Wiewohl jedoch die Diffusionsmethode die Hauptfrage oder doch wenigstens die erste, entscheiden konnte, bot sie doch keine Aussicht, den neuen Bestandteil der Luft zu isolieren, daher wandten wir in erster Linie unsre Aufmerksamkeit mehr chemischen Methoden zu. Und hier zwang sich uns die Frage auf, was denn in Wahrheit der Beweis zu gunsten der herrschenden Lehre ist, dass der träge Rest der Luft, nachdem ihr Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure entzogen sind, einheitlich ist.

Die Identifizierung der „phlogistisierten Luft" mit dem Bestandteil der Salpetersäure verdankt man Cavendish, dessen Methode in der Einwirkung von elektrischen Funken auf eine kurze Gassäule bestand, die durch Kalilauge, welche sich über Quecksilber befand, an dem oberen Ende einer umgekehrten U-Röhre eingeschlossen wurde[1]).

Versuche, Cavendishs Experimente auf seine Art zu wiederholen, haben nur die Bewunderung, mit der wir diese wunderbare Arbeit betrachten, vergrössert. Während er mit beinahe mikroskopischen Stoffmengen arbeitete und bei Versuchen, die sich über Tage und Wochen

---

[1]) Untersuchungen über die Luft: Phil. Trans. 75, 372. 1785.

erstreckten, hat er eine der wichtigsten Thatsachen der Chemie festgestellt. Und was hier noch mehr bedeutet, er stellt ebenso deutlich wie wir die oben erwähnte Frage auf und löst sie bis zu einem gewissen Grad. Die Stelle ist so wichtig, dass es wünschenswert ist, sie in voller Ausführlichkeit anzuführen.

„Soweit die bis jetzt veröffentlichten Versuche reichen, wissen wir von dem phlogistisierten Teil unsrer Atmosphäre wenig mehr, als dass er durch Kalkwasser, kaustische Alkalien und Salpeterluft (nitrous air) nicht vermindert wird; dass er weder Feuer noch Leben in Tieren unterhalten kann, und dass sein spezifisches Gewicht nur wenig geringer als das der gewöhnlichen Luft ist: obgleich nun die salpeterige Säure mit Phlogiston vereinigt sich in Luft verwandelt, die alle diese Eigenschaften besitzt, und obgleich man folglich annehmen kann, dass wenigstens ein Teil der phlogistisierten Luft der Atmosphäre aus dieser Säure und Phlogiston besteht, so ist es doch noch sehr zweifelhaft, ob das Ganze so zusammengesetzt ist, oder ob nicht in Wahrheit viele verschiedene Stoffe von uns unter dem Namen „phlogistisierter Luft“ zusammengefasst werden. Ich machte daher einen Versuch, um festzustellen, ob eine gegebene Menge phlogistisierter Luft der Atmosphäre vollständig in salpeterige Säure zurückverwandelt werden könnte, oder ob ein Rückstand anderer Natur bliebe, der diesen Wechsel nicht mitmachte. Die angestellten Versuche entschieden diese Frage bis zu einem gewissen Grad, denn der bei weitem grösste Teil der in die Röhre gelassenen Luft verlor seine Elastizität; da jedoch ein Teil unabsorbiert zurückblieb, schien es nicht sicher, ob er gleicher Natur wäre oder nicht. Um dies zu entscheiden verminderte ich eine Mischung dephlogistisierter und gewöhnlicher Luft in derselben Weise wie vorher bis auf einen kleinen Teil ihrer ursprünglichen Menge. Dann fügte ich dephlogistisierte Luft hinzu, um soviel als möglich von der in der Röhre zurückgebliebenen phlogistisierten Luft zu zersetzen, und liess den Funken einwirken, bis keine weitere Verminderung mehr stattfand. Nachdem ich auf diese Weise so viel von der phlogistisierten Luft verdichtet hatte, als ich konnte, liess ich die dephlogistisierte Luft durch eine Lösung von Schwefelleber absorbieren, wonach nur ein kleiner Teil Luft zurückblieb, der sicher nicht mehr als $\frac{1}{120}$ von der in die Röhre gelassenen phlogistisierten Luft betrug; ist nun ein Teil der phlogistisierten Luft unsrer Atmosphäre verschieden von der übrigen und nicht in salpeterige Säure zurückzuverwandeln, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass dieser Teil nicht mehr als $\frac{1}{120}$ des Ganzen betragen kann.“

Obgleich Cavendish sich mit diesem Resultat zufrieden gab und nicht feststellte, ob der kleine Rückstand einheitlich war, erscheint es unsern jetzt zu berichtenden Versuchen nach nicht unwahrscheinlich, dass sein Rückstand in der That von der Hauptmenge der „phlogistisierten Luft“ verschieden war und das Gas enthielt, das jetzt Argon genannt wird.

Cavendish giebt Zahlen, nach denen sich die Absorptionsgeschwindigkeit der vermischten Gase bei seinem Versuch bestimmen lässt. Sie betrug ungefähr 1 ccm in der Stunde, wovon $^2/_5$ Stickstoff sein würden.

III. Methoden, um freien Stickstoff in Verbindungen überzuführen.

Will man Stickstoff aus der Luft entnehmen, um festzustellen, ob noch irgend ein anderes Gas entdeckt werden kann, so ist die Anwendung eines Absorptionsmittels nötig. Elemente, welche sich direkt mit Stickstoff verbinden, sind: Bor, Silicium, Titan, Lithium, Strontium, Baryum, Magnesium, Aluminium, Quecksilber, und unter dem Einfluss der elektrischen Entladung Wasserstoff in Gegenwart von Säure und Sauerstoff in Gegenwart von Alkali. Ausser diesen ist bei hoher Temperatur eine Mischung von Baryumkarbonat und Kohle wirksam. Von den versuchten Elementen fanden wir Magnesium in Drahtform am besten. Leitet man Stickstoff über Magnesium, das in einer Röhre von hartem Glas zu heller Röte erhitzt ist, so beginnt am Ende der Röhre eine hellleuchtende Verbrennung, die sich regelmässig fortsetzt, bis das ganze Metall in Nitrid verwandelt ist. 7—8 Liter Stickstoff können in einer einzigen Röhre absorbiert werden; das gebildete Nitrid ist eine poröse, schmutzig orangefarbene Substanz.

IV. Erste Versuche, den elektrischen Funken auf ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Alkali einwirken zu lassen.

Bei unseren ersten Versuchen, das vermutete Gas nach der Methode von Cavendish zu isolieren, benutzten wir eine Ruhmkorff-Spirale von mittlerem Umfang, die von einer fünfzelligen Grove-Batterie gespeist wurde. Die Gase befanden sich in einem Probierröhrchen über einer grossen Menge von schwachem Alkali, und der Strom wurde in Drähten zugeleitet, die durch U-förmige Glasröhren isoliert waren, welche durch die die Öffnung des Probierröhrchens umgebende Flüssigkeit gingen. Bei der gegebenen Batterie und Spirale fanden wir einen kurzen Funken oder Bogen von ungefähr 5 mm günstiger als einen

längeren. Waren die gemischten Gase in dem richtigen Verhältnis, so war die Absorptionsgeschwindigkeit etwa 30 ccm in der Stunde, oder 30 mal grösser, als sie Cavendish mit der elektrischen Maschine seiner Tage erlangen konnte.

Einer der Versuche wurde, um ein Beispiel anzuführen, mit 50 ccm Luft gemacht. Hierzu wurde allmählich Sauerstoff hinzugefügt, so dass, da Sauerstoff immer im Überschuss war, während einer Stunde, in der der Funke thätig war, keine Zusammenziehung bemerkt wurde. Das rückständige Gas wurde dann in der pneumatischen Wanne in ein kleines mit Quecksilber geschlossenes Messgefäss geleitet, in welchem 1·0 ccm Volum festgestellt wurde. Nach Behandlung mit pyrogallussaurem Alkali verminderte sich das Gasvolum auf 0·32 ccm. Dass dieser kleine Rückstand kein Stickstoff war, schloss man aus der Thatsache, dass er, obgleich in den günstigsten Verhältnissen mit Sauerstoff vermischt, der fortgesetzten Einwirkung des Funkens widerstand.

Der Rückstand wurde in den Probiercylinder geleitet, wiederum 50 ccm Luft hinzugefügt und das Ganze wie zuvor mit Sauerstoff bearbeitet. Der jetzt noch bleibende Rückstand betrug 2·2 ccm und nach Entfernung des Sauerstoffes 0·76 ccm.

Obgleich es beinahe unmöglich schien, dass diese Rückstände Stickstoff oder Wasserstoff sein konnten, so war eine gewisse Ängstlichkeit doch erklärlich, da das Überspringen des Funkens zuletzt unter etwas anormalen Bedingungen stattgefunden hatte. Der Raum war sehr beschränkt und die Temperatur unverhältnismässig hoch (und mit ihr die Menge des Wasserdampfes). Aber alle derartigen Zweifel wurden durch Vergleichsversuche, bei denen die bearbeitete Menge Luft sehr klein war, beseitigt. Wurde eine Mischung von 5 ccm Luft mit 7 ccm Sauerstoff $1^1/_4$ Stunde dem Funken ausgesetzt, so war der Rückstand 0·47 ccm und nach Entfernung des Sauerstoffes 0·06 ccm. Verschiedene Wiederholungen ergaben gleiche Resultate, und so wurde es klar, dass der schliessliche Rückstand nicht von Zufälligkeiten abhängt, die eintreten können, wenn der Funke eine grosse Menge reduziert, sondern dass er zu der in Arbeit genommenen Luft in einem bestimmten Verhältnis steht.

Eine zufriedenstellende Prüfung dieses nicht oxydierbaren Rückstandes konnte ohne eine grössere Menge nicht vorgenommen werden. Eine solche war damals aber schwer zu erreichen; wir dachten, dass die Ursache wahrscheinlich in der Löslichkeit des Gases in Wasser läge, ein seitdem bestätigter Verdacht. Als es schliesslich gelungen war, eine genügende Menge zu sammeln, die in besonders konstruierter Röhre

dem Funken ausgesetzt wurde, zeigte ein Vergleich mit dem unter gleichen Bedingungen gewonnenen Luftspektrum, dass das Gas bestimmt nicht Stickstoff war. Anfangs war kaum eine Spur von den charakteristischen Stickstofflinien zu sehen, als das Gas jedoch eine oder zwei Stunden über Wasser gestanden hatte, wurden diese Linien sichtbar.

V. Erste Versuche, Stickstoff durch rotglühendes Magnesium aus der Luft zu ziehen.

Ein früherer von Mr. Percy Williams gemachter Versuch über die Absorption des atmosphärischen Stickstoffes, der von Sauerstoff durch rotglühendes Kupfer befreit war, jedoch nicht in der Weise, dass das Gas darüber hingeleitet, sondern indem es einfach mit dem Metall in Berührung gelassen wurde, ergab einen Rückstand von 14·88 Dichte. Obgleich dieses Resultat nichts entschied, war es doch ermutigend; wir machten nun einen Versuch in grösserem Massstabe, wobei wir atmosphärischen Stickstoff hin und zurück über rotglühendes Magnesium aus einem grossen Gasbehälter in einen anderen leiteten, um eine beträchtliche Menge des schwereren Gases zu gewinnen. Im Laufe von 10 Tagen waren ungefähr 1500 ccm gesammelt und allmählich in ein Quecksilbergasometer übergeführt worden, aus dem das Gas über Natronkalk, Phosphorsäureanhydrid, rotglühendes Magnesium, Kupferoxyd, Natronkalk und Phosphorsäureanhydrid in ein zweites Quecksilbergasometer geleitet wurde. Nach einigen Tagen war das Volum des Gases auf ungefähr 200 ccm reduziert und die Dichte betrug 16·1. Nach weiterer Absorption, wobei das Volum wiederum vermindert wurde, wuchs die Dichte des Rückstandes bis zu 19·09 an.

Liess man den Funken mehrere Stunden auf eine kleine Menge dieses Gases mit Sauerstoff gemischt wirken, so fand eine abermalige Volumverminderung statt. Da man annahm, dass diese Reduktion dem weiteren Ausscheiden von Stickstoff zuzuschreiben war, wurde die Dichte des übrig gebliebenen Gases auf 20·0 berechnet.

Das Spektrum des Gases von der Dichte 19·09 zeigte ausser Stickstoffbanden noch viele andere Linien, welche einem bekannten Element nicht angehörten.

VI. Beweis für die Anwesenheit von Argon in der Luft durch Atmolyse.

Es war schon vermutet worden (§ 2), dass, wenn atmosphärischer Stickstoff zwei Gase von verschiedenen Dichten enthält, man einen

direkten Beweis dieser Thatsache durch die Methode der Atmolyse erhalten könnte. Der vorliegende Abschnitt enthält einen Bericht von sorgfältig in dieser Richtung ausgeführten Versuchen.

Der Atmolysator wurde (nach Graham) aus einer Anzahl langer Tabakpfeifenrohre hergestellt. Zuerst wurden 12 Pfeifen in drei Gruppen benutzt; jede Gruppe enthielt vier Pfeifen in einer Reihe. Die drei Gruppen wurden dann parallel geschaltet und in ein grosses Glasgefäss gebracht, das so geschlossen war, dass um die Pfeifen herum durch die Wasserpumpe ein teilweises Vakuum hergestellt werden konnte. Das eine Ende der Pfeifenanordnung stand der Luft offen, das andere war mit einem Flaschenaspirator verbunden, der anfänglich mit Wasser gefüllt und so eingerichtet war, dass er ungefähr 2 % der Luft, die am andern Ende in die Pfeifen eintrat, aufsog. Das gesammelte Gas betrug so sehr wenig im Verhältnis zu dem, das durch die Poren der Pfeifen ging, und konnte verhältnismässig reich an den schwereren Bestandteilen der Atmosphäre sein. Der Wasserausfluss aus dem Aspirator konnte nicht konstant erhalten werden, doch wurde das Verhältnis von 2 % nie sehr überstiegen.

Die so gewonnene Luft wurde genau so behandelt, wie früher die gewöhnliche Luft bei den Dichtebestimmungen des atmosphärischen Stickstoffes. Der Sauerstoff wurde durch rotglühendes Kupfer und nachfolgendes Kupferoxyd entfernt, Ammoniak durch Schwefelsäure, Wasserdampf und Kohlensäure durch Kalilauge und Phosphorsäureanhydrid.

Bei einem Totalgewicht von annähernd 2·3 Gramm war der Gewichtsüberschuss des diffundierten Stickstoffes über gewöhnlichen atmosphärischen Stickstoff bei vier Versuchen 0·0049, 0·0014, 0·0027, 0·0015.

Der mittlere Überschuss der vier Bestimmungen beträgt 0·00262 g, oder wenn wir die erste fortlassen, die sich auf eine zwei Monate alte Vakuum Wägung bezog, 0·00187 g.

Das Gas aus der in obiger Weise bereiteten Luft war so in allen Fällen dichter als das aus gewöhnlicher Luft, und zwar in einem Masse, das ausserhalb der möglichen Versuchsirrtümer stand. Der Überschuss war jedoch geringer, als wir erwartet hatten, wir meinten daher, dass die Anordnung der Pfeifen verbessert werden könnte. Die schliessliche Gasabgabe von jeder der parallel geschalteten Gruppen war so gering im Verhältnis zu dem ganzen Luftstrom, dass es möglich schien, dass nicht alle Gruppen ihren Teil dazu beitrugen, und dass die eine oder andere sogar den Strom in entgegengesetzter Richtung schickte. Um diesem Hindernis abzuhelfen musste die Parallelanordnung verlassen

werden, und bei den folgenden Versuchen wurden acht Pfeifen zu einfachen Reihen verbunden. Die poröse Oberfläche war so vermindert, was jedoch durch ein besseres Vakuum wieder gut gemacht wurde. Unter diesen neuen Bedingungen wurden zwei Versuche ausgeführt, der Überschuss betrug I, 0·0037; II, 0·0033.

Dass der Überschuss grösser war wie bisher, ist ohne Zweifel der besseren Wirksamkeit des Atmolysators zuzuschreiben. Es muss erwähnt werden, dass die oben berichteten Versuche alle sind, die wir gemacht haben, und die Schlussfolgerung scheint unvermeidlich, dass „atmosphärischer Stickstoff“ ein Gemisch und nicht ein einfacher Körper ist.

Wir hofften, dass die Konzentration des schweren Bestandteils genügend sein würde, die Reindarstellung in dem Sauerstoffapparat bei Anwendung von „zubereiteter“ Luft anstatt gewöhnlicher zu ermöglichen. Der Überschuss von $3^1/_2$ mg auf die 11 mg, die atmosphärischer Stickstoff schwerer ist als chemischer, ist nicht zu verachten, und die Anwendung zubereiteter Luft würde auch genügen, wenn der Diffusionsapparat grösser und vollständig selbstthätig gemacht werden könnte.

VII. Negative Versuche um zu beweisen, dass Argon nicht aus Stickstoff, der aus chemischen Quellen stammt, gewonnen werden kann.

Obgleich der Beweis von der Existenz des Argons in der Atmosphäre, den wir aus dem Vergleich der Dichten des atmosphärischen und chemischen Stickstoffes und aus den Diffusionsversuchen (§ 6) abgeleitet hatten, überwältigend war, so wollten wir doch vor keiner Arbeit zurückschrecken, die diesen Beweis noch bestätigen konnte. Mit diesem Ziel vor Augen unternahmen wir folgenden Versuch und brachten ihn am 13. November zum Abschluss. Drei Liter chemischen, aus salpetrigsaurem Ammonium bereiteten Stickstoffes wurden mit Sauerstoff genau in der Weise behandelt, in der atmosphärischer Stickstoff einen Rückstand von Argon liess. Das am Schlusse des in grossem Massstabe vorgenommenen Versuchs vorhandene Gas wurde wie gewöhnlich mit Batterie und Spirale bearbeitet, bis das Spektrum nur leichte Spuren der Stickstofflinien zeigte. Erkaltet mass der Rückstand 4 ccm. Er wurde übergeführt und mass nach einer Behandlung mit pyrogallussaurem Alkali zur Entfernung des Sauerstoffs 3·3 ccm. Wäre atmosphärischer Stickstoff angewendet, so müsste der Rückstand etwa 30 ccm betragen. Von den übrig gebliebenen 3·3 ccm ist ein Teil irgend einer Zufälligkeit zuzuschreiben, und das Resultat dieses Versuches zeigt, dass

kein Argon zurückbleibt, wenn man den elektrischen Funken auf ein Gemisch von Sauerstoff und chemischem Stickstoff wirken lässt.

Bei einem zweiten Versuch dieser Art wurden 5660 ccm Stickstoff aus salpetrigsaurem Ammonium mit Sauerstoff behandelt. Der endliche Rückstand betrug 3·5 ccm und bestand zum grössten Teil aus Argon.

Als Quelle dieses rückständigen Argons muss das Wasser angesehen werden, das bei dem Arbeiten mit so grossen Gasmengen (6 Liter Stickstoff und 11 Liter Sauerstoff) angewandt werden musste. Sammelte man in gleicher Weise Kohlensäure und liess sie danach von Kalilauge absorbieren, so hatte sie in ähnlichem Masse Unreinheiten aufgenommen.

Negative Versuche wurden auch angestellt, indem man Stickstoff von Magnesium absorbieren liess. Bei einem Versuch wurden drei Liter Stickstoff, der aus Chlorammonium und Chlorkalk bereitet war, auf ein Volum von 4·5 ccm reduziert, und nachdem man dies mit Sauerstoff dem elektrischen Funken aussetzte, verringerte sich das Volum zu ungefähr 3 ccm. Der Rückstand schien Argon zu sein. Ein anderer Versuch, bei welchem 15 Liter Stickstoff aus salpetrigsaurem Ammonium absorbiert wurden, ergab einen schliesslichen Rückstand von 3·5 ccm. Atmosphärischer Stickstoff würde im letzteren Fall 150 ccm Rückstand gelassen haben, es war demnach weniger als $^1/_{40}$ der Normalmenge geblieben. Es muss erwähnt werden, dass einmal eine Undichtigkeit vorkam, wobei etwa 200 ccm Luft in den Apparat traten; ausserdem wurde der Stickstoff über Wasser gesammelt, aus dem er ohne Zweifel etwas Argon aufgenommen hat. Quantitative negative Versuche dieser Art sind ausserordentlich schwierig und erfordern, wenn sie zu erfolgreichem Abschluss gebracht werden sollen, viel Zeit.

VIII. Gewinnung von Argon in grösserem Massstabe.

Um Argon in grösserer Menge zu gewinnen, wird die Luft vermittelst rotglühenden Kupfers vom Sauerstoff befreit. Den Rückstand leitet man aus einem Gasometer durch eine Verbrennungsröhre, die in einem Ofen erhitzt wird und Kupfer enthält, um die letzten Spuren Sauerstoff zu entfernen; das ausströmende Gas wird durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet, nachdem es vorher durch eine schmale, mit Schwefelsäure gefüllte U-Röhre gegangen ist, um den Gasstrom anzuzeigen. Dann kommt es in eine andere Verbrennungsröhre, die vollständig mit Magnesiumdraht gefüllt und in einem zweiten Ofen bis zur Rotglühhitze gebracht ist. Aus dieser Röhre geht es durch eine zweite Messröhre in ein kleines Gasometer von 3 oder 4 Liter Inhalt. Eine einzige Magnesiumröhre kann 7 oder 8 Liter Stickstoff absorbieren.

Die Temperatur muss nahe dem Schmelzpunkt des Glases sein und der Gasstrom muss sorgfältig reguliert werden, damit die bei der Vereinigung von Magnesium und Stickstoff entwickelte Hitze die Röhre nicht zum Schmelzen bringt.

Nachdem der Rückstand von 100 oder 150 Litern atmosphärischen Stickstoffes, der 4 oder 5 Liter beträgt, gesammelt ist, wird er in ein kleines Gasometer geleitet, das mit einem Apparat verbunden ist, durch den, vermittelst einer Art selbstthätiger Sprengelscher Pumpe, das Gas gezwungen wird eine Röhre zu durchstreichen, die halb mit Kupfer, halb mit Kupferoxyd gefüllt ist; dann geht es durch eine Röhre, die zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist, darauf kommt es in ein Gefäss von ungefähr 300 ccm Inhalt, aus dem es durch Heben eines Quecksilbergefässes in ein kleines Gasometer gebracht werden kann.

Weiterhin leitet man es wiederum durch eine Röhre, die rotglühenden Magnesiumdraht enthält. Das Gas wird so von allen etwaigen Verunreinigungen an Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff befreit und der Stickstoff allmählich absorbiert. In dem Masse, als die Gasmenge in den Röhren und Gefässen an Volum abnimmt, strömt neues Gas aus dem Gasometer nach, und schliesslich ist das Kreisröhrensystem mit Argon in reinem Zustande gefüllt. Das Kreissystem steht mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung, damit beim Wechseln der Magnesiumröhre kein Gas verloren geht. Ehe man aufhört, die Magnesiumröhre zu erhitzen, wird das System leer gepumpt und das gesammelte Gas im Gasometer aufgehoben; schliesslich wird alles Argon aus dem Quecksilbergefäss in ein zweites kleines Gasometer geleitet, das am besten mit Wasser gefüllt ist, welches mit Argon gesättigt ist, um Verunreinigung durch Sauerstoff oder Stickstoff zu verhüten; sollte man es vorziehen, so kann auch ein Quecksilbergasometer angewendet werden. Die vollständige Trennung des Stickstoffes vom Argon geht zum Schluss sehr langsam vor sich, aber das oben beschriebene Kreisen pflegt sie in einigen Tagen zu bewirken.

Der hauptsächlichste Einwand gegen die Sauerstoffmethode zur Isolierung von Argon, wie sie bisher beschrieben wurde, ist die ausserordentliche Langsamkeit des Vorganges. Bei Vergrösserung des Massstabes brachte uns der Rat von Mr. Crookes grossen Vorteil, der vor nicht langer Zeit die Aufmerksamkeit auf die Flamme lenkte, die von den Platinelektroden ausgeht, zwischen denen eine hochgespannte, alternierende elektrische Entladung stattfindet, und auf ihre Beziehung zu

der Verbrennung des Stickstoffes und Sauerstoffes der Luft hinwies[1]). Der Apparat bestand aus einem De Meritensschen Stromwechsler, der durch eine Gasmaschine in Thätigkeit gesetzt wurde, und der Strom wurde zu einem hohen Potential gebracht durch einen Ruhmkorff oder irgend eine andere passende Induktionsspirale. Die bis jetzt erreichte höchste Absorptionsgeschwindigkeit der gemischten Gase betrug 3 Liter in der Stunde, also 3000 mal mehr als die von Cavendish. Man muss den Apparat kühl halten, und aus diesen und anderen Gründen erwuchsen viel Schwierigkeiten.

Bei einem Versuch dieser Art betrug alle Luft, die während siebentägiger Arbeit in den Apparat gelassen wurde, 7925 ccm und der Sauerstoff (aus Kaliumchlorat hergestellt) 9137 ccm. Am achten und neunten Tage wurde nur Sauerstoff hinzugefügt, von dem etwa 500 ccm verbraucht wurden, während 700 ccm in der Flasche zurückblieben. So war das Verhältnis, in dem Luft und Sauerstoff gemischt waren, 79 : 96. Der Vorgang der Stickstoffentfernung wurde von Zeit zu Zeit mit dem Spektroskop untersucht und ging zum Schluss sehr langsam vor sich. Schliesslich verschwand die gelbe Linie, nachdem seit zwei Stunden anscheinend keine Volumverminderung mehr stattgefunden hatte. Es ist bemerkenswert, dass mit der Entfernung des Stickstoffes das Ansehen des Entladungsbogens sich sehr verändert; er wird schmäler und eher blau als grünlich.

Die letzte Behandlung des rückständigen Gases von 700 ccm ging genau in der Weise der schon beschriebenen kleineren Versuche vor sich. Sauerstoff oder Wasserstoff konnten nach Wunsch durch den elektrolytischen Apparat geliefert werden, doch war es auf keine Weise möglich, das Volum unter 65 ccm zu bringen. Dieser Rückstand verweigerte die Oxydation und zeigte selbst unter günstigen Bedingungen keine Spur der gelben Stickstofflinie.

Wenn das Gas einige Tage über Wasser gestanden hatte, wurde die Stickstofflinie wieder sichtbar und verschwand erst, nachdem es viele Stunden hindurch mit Sauerstoff dem Funken ausgesetzt wurde. Absichtliches Hinzufügen von Luft zu dem stickstofffreien Gas zeigte, dass ungefähr $1^{1}/_{2}\,^{0}/_{0}$ ziemlich und ungefähr $3^{0}/_{0}$ deutlich sichtbar sind. Ungefähr dieselbe Menge war nötig, um Stickstoff in Sauerstoff sichtbar werden zu lassen, wenn der Funke unter denselben Bedingungen arbeitete, d. h. bei Atmosphärendruck, und wenn eine Leydener Flasche mit den sekundären Elektroden verbunden war.

---

[1]) Chemical News **65**, 301 (1892).

IX. Dichte des mit Hilfe von Sauerstoff hergestellten Argons.

Eine erste ungefähre Schätzung der Dichte des mit Hilfe der Sauerstoffmethode hergestellten Argons gründete sich auf die bereits mitgeteilten Zahlen, die sich auf das in der Luft anwesende Volum beziehen, und zwar unter der Voraussetzung, dass die genau bekannten Dichten des atmosphärischen und chemischen Stickstoffes nur infolge der Anwesenheit von Argon in dem ersteren differieren, und dass während der Behandlung mit Sauerstoff nichts anderes als Stickstoff oxydiert wird. Wenn nun

D = Dichte des chemischen Stickstoffes,
D' = Dichte des atmosphärischen Stickstoffes,
δ = Dichte des Argons,
α = Volumverhältnis des Argons im atmosphärischen Stickstoff,

so ergiebt das Mischungsgesetz

$$\alpha\delta + (1-\alpha)D = D',$$

oder

$$\delta = D + (D' - D)/\alpha.$$

In dieser Formel sind $D' - D$ und α klein, jedoch genau bekannt. Den schon gegebenen Zahlen nach ist

$$\alpha = \frac{65}{0{\cdot}79 \times 7925},$$

woraus, wenn (nach willkürlicher Schätzung) $D = 2{\cdot}2990$, $D' = 2{\cdot}3102$, wir $\delta = 3{\cdot}378$ finden, so dass, wenn $N_2 = 14$ oder $O_2 = 16$, die Dichte des Argons 20·6 ist.

Eine direkte Gewichtsbestimmung ist wünschenswert, bis jetzt gelang es aber nicht, eine Menge zu sammeln, die zur Füllung der grossen, für die anderen Gase angewandten Kugel genügte. Eine Mischung von ungefähr 400 ccm Argon und reinem Sauerstoff ergab das Gewicht 2·7315, also 0·1045 Gewichtsüberschuss über das Gewicht des Sauerstoffes, nämlich 2·6270. Ist nun α das Volumverhältnis des Argons zum ganzen Volum, so würde die Zahl für Argon

$$2{\cdot}6270 + 0{\cdot}1045/\alpha$$

sein. Da der Wert von α nur aus dem Gewichtsüberschuss über das Gewicht des Sauerstoffs erhalten werden kann, so darf keine grosse Genauigkeit beansprucht werden.

Genügend übereinstimmende Analysen nach zwei Methoden ergaben $\alpha = 0{\cdot}1845$, woraus wir als Gasgewicht 3·193 erhalten, so dass, wenn $O_2 = 16$, die Dichte des Gases 19·45 sein würde. Mit Rücksicht auf den rückständigen Stickstoff, der im Gase noch sichtbar war, ehe man

Sauerstoff hinzufügte, muss diese Zahl zu 19·7 erhoben werden, was als Dichte des reinen Argons nach dieser Bestimmung angesehen werden kann.

X. Dichte des vermittelst Magnesiums gewonnenen Argons.

Die Dichte der zuerst hergestellten Argonprobe ist schon erwähnt worden. Sie betrug 19·09 und wurde, nachdem das Gas mit Sauerstoff dem elektrischen Funken ausgesetzt war, auf 20·0 berechnet. Die zuverlässigsten Resultate einer Anzahl Bestimmungen ergaben 19·90. Man muss bei diesen Dichtebestimmungen sicher sein, dass der Stickstoff vollständig entfernt ist, und darin besteht ihre grosse Schwierigkeit. Das Gas von 19·90 Dichte zeigte, wenn es in der Vakuumröhre untersucht wurde, kein Stickstoffspektrum. Man muss jedoch erwähnen, dass die grösste festgestellte Dichte 20·38 war. Doch haben wir Gründe, dieser Gewichtsbestimmung zu misstrauen.

XI. Spektrum des Argons.

Das in einer Vakuumröhre bei 3 mm Druck gesehene Spektrum des Argons besteht aus einer grossen Anzahl Linien, die beinahe über das ganze Gesichtsfeld verstreut sind. Zwei Linien sind besonders charakteristisch; sie sind weniger brechbar als die roten Wasserstoff- oder Lithiumlinien und können das Gas, wenn es auf diese Weise geprüft wird, gut identifizieren.

Mr. Crookes, der in einer besonderen Abhandlung einen genauen Bericht des Spektrums geben wird, war so freundlich, uns die genaue Wellenlänge dieser sowie einiger anderer demnächst zu beschreibender Linien anzugeben; sie beträgt bezw. 696·56 und $705{\cdot}64 . 10^{-6}$ mm.

Ausser diesen roten Linien erscheint bei 603·84 eine breite, gelbe Linie, die brechbarer ist als die Natriumlinie. Sodann kommt eine Gruppe von fünf glänzenden grünen Linien, ausser einer Anzahl von geringerer Intensität. Von den fünf Linien hat die zweite, die wohl die glänzendste ist, die Wellenlänge 561·00.

Eine blaue oder blauviolette Linie hat dann die Wellenlänge 470·2, und schliesslich sind noch in dem weniger leicht sichtbaren Teil des Spektrums fünf starke violette Linien, von denen die vierte, die glänzendste, die Wellenlänge 420·0 hat.

Unglücklicherweise sind die roten Linien, die keinem anderen Stoff zugeschrieben werden können, schwer zu sehen, wenn eine Flaschenentladung bei atmosphärischem Druck durch das Argon geleitet wird.

Unter diesen Bedingungen hat Professor Schuster das Spektrum geprüft. Die am meisten charakteristischen Linien sind wohl die in der Nähe von *F*, auch sind sie, wenn nicht zu viel Stickstoff im Gase enthalten ist, trotz der Anwesenheit von etwas Sauerstoff und Wasserdampf leicht zu sehen. Die annähernden Wellenlängen sind:

487·91	stark,
[486·07]	*F*,
484·71	nicht ganz so stark,
480·52	stark,
476·50	
473·53	sehr starkes charakteristisches Triplet.
472·56	

Wir müssen dem Bericht von Mr. Crookes vorgreifen und erwähnen, dass, wenn der Strom durch eine Induktionsspirale in einer Richtung durch das Gas geleitet wird, das Ende der Kapillarröhre, das dem positiven Pol zugewandt ist, in röterer, das dem negativen Pol zugewandte in blauerer Farbe erscheint. Es sind hier in der That zwei Spektren; Mr. Crookes ist es gelungen, sie zum grossen Teil zu trennen. Mr. E. C. Baly[1]), der ein ähnliches Phänomen bemerkt hat, schreibt es der Anwesenheit zweier Gase zu. Er sagt: „Wenn ein elektrischer Strom durch eine Mischung zweier Gase geleitet wird, so trennen sie sich, und das eine erscheint in dem negativen Licht.“ Daraus würde folgen, dass das, was wir Argon genannt haben, in Wahrheit eine Mischung von zwei Gasen ist, die bis jetzt noch nicht getrennt worden sind. Erweist sich dieser Schluss als wahr, so ist er von grösster Bedeutung, und Versuche sind schon im Gange, die ihn mit Hilfe anderer physikalischer Methoden prüfen sollen. Die volle Tragweite dieser Möglichkeit wird später zu Tage treten.

Die Anwesenheit selbst einer kleinen Menge Stickstoff ruft grosse Veränderungen in dem Argonspektrum hervor. Wir haben jedoch gefunden, dass in einer Röhre mit Platinelektroden das Stickstoffspektrum, nachdem die Entladung vier Stunden lang fortgesetzt war, verschwindet, und das Argonspektrum sich in voller Reinheit zeigt. Eine besonders konstruierte Röhre mit Magnesiumelektroden, von der wir gute Resultate uns versprachen, entfernte wirklich alle Spuren von Stickstoff; doch wurde von dem Magnesium Wasserstoff entwickelt, dessen charakteristische Linien stark zu sehen waren. Diese sind jedoch leicht festzustellen. Das bei Erhitzen von Magnesium im luftleeren Raum ent-

[1]) Proc. Phys. Soc. (1893) S. 147.

wickelte Gas bestand, wie ein besonderer Versuch bewies, vollständig aus Wasserstoff.

Mr. Crookes hat die Identität der Hauptlinien des Spektrums des Gases, das vermittelst Magnesiums aus Luftstickstoff gewonnen war, mit dem Spektrum des Gases festgestellt, das zurückblieb, wenn man Luftstickstoff mit Sauerstoff in Gegenwart von Natronlauge dem elektrischen Funken aussetzte.

Professor Schuster hat die Spektren der beiden Gase bei einer Flaschenentladung bei Atmosphärendruck beobachtet und gleichfalls die Hauptlinien identisch gefunden.

XII. Löslichkeit des Argons in Wasser.

Löslichkeitsbestimmungen des mit Hilfe des elektrischen Funkens hergestellten Argons in Wasser ergaben auf 100 Teile Wasser bei 12° 3·94 Volumteile Argon. Die Löslichkeit des vermittelst Magnesiums gewonnenen Argons betrug 4·05 Volumteile auf 100 Teile Wasser bei 13·9°. Das Gas ist daher ungefähr $2^1/_2$ mal so löslich als Stickstoff und hat annähernd dieselbe Löslichkeit wie Sauerstoff.

Die Thatsache, dass Argon löslicher als Stickstoff ist, liess uns vermuten, dass es in den gelösten Gasen des Regenwassers in grösserer Menge vorhanden sein müsste. Ein Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Aus den gelösten Gasen des einer Regenwasserzisterne entnommenen Wassers wurde „Stickstoff" hergestellt und in zwei Versuchen gewogen. Die Gewichte, entsprechend den in § I. angeführten, betrugen 2·3221 und 2·3227, zeigten also einen Gewichtsüberschuss von 24 mg über das Gewicht des wahren Stickstoffes. Da der entsprechende Überschuss des „atmosphärischen Stickstoffes" 11 mg beträgt, schliessen wir, dass der „Wasserstickstoff" verhältnismässig mehr als zweimal so reich an Argon ist.

Andrerseits ergab das aus den heissen Quellen zu Bath gewonnene Gas, welches Dr. A. Richardson für uns gesammelt hatte, nach der Entfernung von Sauerstoff und Kohlensäure einen Rückstand, dessen Gewicht nur ungefähr in der Mitte zwischen wahrem und atmosphärischem Stickstoff lag.

XIII. Verhalten bei niedrigen Temperaturen[1].

Vorläufige Versuche, Argon bei einem Druck von ungefähr 100 Atmosphären und einer Temperatur von —90° zu verflüssigen, schlugen fehl. Keine Verflüssigungserscheinung konnte bemerkt werden.

[1]) Die Anordnung dieser Versuche war vollständig in Prof. Ramsays Händen.

Professor Karl Olszewski, die bekannte Autorität für die Konstanten der bei niedrigen Temperaturen verflüssigten Gase, bot uns freundlich an, über die Verflüssigung des Argons Versuche anzustellen. Seine Resultate sind in einem Separatbericht enthalten, doch ist es statthaft, schon hier zu erwähnen, dass das Gas einen niedrigeren kritischen Punkt und einen niedrigeren Siedepunkt als Sauerstoff hat, und dass es ihm geglückt ist, Argon in Gestalt von weissen Krystallen in festem Zustande zu erhalten. Die Gasprobe, mit der er arbeitete, war ausnahmsweise rein und vermittelst Magnesiums hergestellt. Sie zeigte bei der Untersuchung in der Vakuumröhre keine Stickstoffspur.

XIV. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen.

Um die elementare oder gemischte Natur des Argons festzustellen, wurden Versuche über die Schallgeschwindigkeit gemacht. Man wird sich erinnern, dass von der Geschwindigkeit des Schalles in einem Gase das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volum mit Hilfe folgender Gleichung abgeleitet werden kann:

$$n\lambda = v = \sqrt{\left\{\frac{e}{\delta}(1+at)\frac{C_p}{C_v}\right\}},$$

wenn n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge des Schalles, v seine Geschwindigkeit, e die isotherme Elastizität, δ die Dichte, $(1+at)$ die Temperaturkorrektion, C_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, und C_v die bei konstantem Volum sind. Vergleicht man bei gleicher Temperatur zwei Gase, von denen jedes dem Boyleschen Gesetz genügend folgt, und wendet man denselben Ton an, so verschwinden viele dieser Glieder, und das Verhältnis der spezifischen Wärme eines Gases kann aus dem bekannten eines anderen Gases mit Hilfe des Verhältnisses

$$\lambda^2\delta : \lambda'^2\delta' = 1{\cdot}41 : x$$

abgeleitet werden. λ und δ beziehen sich hier auf Luft, deren Verhältnis nach den Beobachtungen von Röntgen, Wüllner, Kayser, Jamin und Richard 1·41 ist.

Zwei vollständig verschiedene Reihen von Beobachtungen, von denen die eine in einer Röhre von ungefähr 2 mm, die andere in einer von 8 mm Durchmesser vorgenommen wurde, und bei denen ganz verschiedene Gasproben zur Verwendung kamen, ergab die erste 1·65 als Verhältnis, die zweite 1·61.

Um die Genauigkeit der mit der ersten Röhre ausgeführten Versuche zu erweisen, wurden solche für Kohlensäure angestellt, die das Verhältnis

1·276 anstatt 1·288, dem Mittel aller bisherigen Bestimmungen, ergaben; und als halbe Schallwellenlänge in Wasserstoff wurde 73·6 gefunden statt 74·5, dem Mittel der bis jetzt gefundenen Längen. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Wasserstoff war 1·39, anstatt 1·402.

Es ist daher kein Zweifel, dass für Argon praktisch das Verhältnis der spezifischen Wärmen 1·66 ist, das einem Gase zukommt, dessen ganze Energie translatorisch ist. Das einzige andere Gas, das sich ähnlich verhält, ist Quecksilbergas bei hoher Temperatur[1]).

XV. Versuche, chemische Verbindungen herzustellen.

In dem vollständigen Berichte werden viele Versuche, Verbindungen von Argon herzustellen, genau beschrieben werden. Hier genüge die Bemerkung, dass alle derartigen Versuche bis jetzt fehlgeschlagen sind. Argon verbindet sich nicht mit Sauerstoff in Gegenwart von Alkali und unter dem Einfluss der elektrischen Entladung; ebensowenig mit Wasserstoff, wenn es mit diesem in Gegenwart von Säure oder Alkali dem Funken ausgesetzt wird; auch nicht mit trocknem oder feuchtem Chlor, wenn gleichfalls der Funke darauf wirkt; ebensowenig mit Phosphor bei heller Rotglühhitze, oder mit rotglühendem Schwefel. Tellur kann in einem Strom dieses Gases destilliert werden, ebenso Natrium und Kalium; die letzteren ohne ihren metallischen Glanz zu verlieren. Geschmolzenes, rotglühendes Natron absorbiert es nicht, auch nicht Natronkalk, der zu heller Rotglut erhitzt war; geschmolzenes, rotglühendes salpetersaures Kalium bleibt ohne Wirkung, ebenso rotglühendes Natriumperoxyd, und die Persulfide von Natrium und Calcium bei Rotglühhitze. Platinschwarz und Platinschwamm absorbieren es nicht, und feuchte oxydierende und chlorierende Stoffe, wie Königswasser, Bromwasser, Lösung von Brom in Alkali, Salzsäure mit Kaliumpermanganat sind vollständig ohne Wirkung. Versuche mit Fluor sind in Erwägung gezogen, doch ist die Schwierigkeit gross; es soll ein Versuch gemacht werden, in dem Gase einen Kohlenbogen herzustellen. Mischung von Natrium und Kieselsäureanhydrid, Natrium und Borsäureanhydrid sind gleichfalls ohne jegliche Wirkung, daher scheint es dem Angriff durch naszierendes Silicium und naszierendes Bor zu widerstehen.

XVI. Allgemeine Schlüsse.

Es bleibt zum Schlusse noch die wahrscheinliche Natur des Gases oder der Mischung von Gasen zu untersuchen, die aus der atmosphä-

---

[1]) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. **135**, 337 und 527.

rischen Luft abzuscheiden uns geglückt ist, und der wir vorläufig den Namen Argon gegeben haben.

Erstens. Die Anwesenheit des Argons in der Atmosphäre ist durch viele Beweise festgestellt. Die hohe Dichte des „atmosphärischen Stickstoffes“, die geringere Dichte des aus chemischen Quellen stammenden, und die Übereinstimmung der Dichten des aus verschiedenen Verbindungen gewonnenen chemischen Stickstoffes führten zu dem Schluss, dass der Grund dieser Anomalie in der Anwesenheit eines schweren Gases in der Luft zu suchen sei. Besitzt dieses Gas im Vergleich zu Wasserstoff die Dichte 20, so müsste der „atmosphärische“ Stickstoff annähernd 1 % davon enthalten. Dieses ist, wie sich später herausgestellt hat, in der That der Fall. Überdies steigt, wenn Stickstoff vermittelst rotglühenden Magnesiums aus der Luft entfernt wird, die Dichte des rückständigen Gases proportional der Konzentration des schwereren Bestandteils.

Zweitens. Dieses Gas ist durch Diffusion in der Atmosphäre konzentriert worden. Es wurde dadurch allerdings nicht vom Sauerstoff und Stickstoff freigemacht, doch vermehrte der Diffusionsvorgang im Verhältnis zum Stickstoff die Argonmenge, die durch die porösen Wände nicht hindurchging. Es wurde dies durch das Steigen der Dichte bewiesen.

Drittens. Da die Löslichkeit des Argons in Wasser verhältnismässig hoch ist, so war anzunehmen, dass die Dichte einer Mischung von Argon und Stickstoff, die zusammen mit dem Sauerstoff dem Wasser entnommen war, nach Entfernung des Sauerstoffs höher sein würde als die des „atmosphärischen“ Stickstoffs. Ein Versuch zeigte, dass die Dichte bedeutend zugenommen hatte.

Viertens. Es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass zwei voneinander so verschiedene Vorgänge dasselbe Produkt liefern sollten. Die Erklärung hierfür ist jedoch einfach, wenn man zugiebt, dass beide Vorgänge nur den Stickstoff aus einer „atmosphärischen“ Mischung ziehen. Da Argon überdies ein Element, oder eine Mischung von Elementen ist, bedeutet seine Herstellung auch nur seine Trennung von einem der ins Spiel kommenden Stoffe. Das Gas, welches von rotglühendem Magnesium in einem Vakuum entwickelt werden kann, hat sich vollständig als Wasserstoff erwiesen. Stickstoff, der aus chemischen Quellen stammt, wird praktisch von Magnesium gänzlich absorbiert, auch wenn er in Gegenwart von Sauerstoff dem elektrischen Funken ausgesetzt wird; daher kann Argon nicht aus einer Zersetzung des Stickstoffs stammen.

Dass es nicht vom Sauerstoff herrührt, ist durch seine Bereitung vermittelst Magnesiums genügend erwiesen.

Es könnten noch andere Beweisgründe hinzugefügt werden, die obigen genügen aber zur Rechtfertigung des Schlusses, dass Argon in der Atmosphäre anwesend ist.

Die Identität der Hauptlinien des Spektrums, die gleiche Löslichkeit und die gleiche Dichte scheinen die Identität des durch beide Vorgänge hergestellen Argons zu beweisen.

Argon ist ein Element oder eine Mischung von Elementen, denn Clausius hat gezeigt, dass wenn K die Energie der translatorischen Bewegung der Molekeln eines Gases ist und H ihre ganze kinetische Energie, dann

$$\frac{K}{H} = \frac{3(C_p - C_v)}{2C_v};$$

C_p und C_v bezeichnen hier wie gewöhnlich die spezifische Wärme bei konstantem Druck, beziehungsweise bei konstantem Volum. Ist daher für Quecksilberdampf wie für Argon (§ XIV) das Verhältnis der spezifischen Wärmen $C_p : C_v = 1^2/_3$, so folgt, dass $K = H$ oder dass die ganze kinetische Energie des Gases der translatorischen Bewegung seiner Molekeln zuzuschreiben ist. Bei Quecksilber wird das Fehlen einer zwischen den Atomen stattfindenden Anziehung als Beweis für den einatomigen Charakter des Dampfes angesehen; dieser Schluss gilt gleichfalls für Argon.

Es bleibt nur noch die Annahme, dass die Atome, wenn die Argonmolekeln zwei oder mehratomig sind, keine relative, nicht einmal Rotationsbewegung haben. Dieser Schluss ist an sich äusserst unwahrscheinlich und würde die Kugelgestalt solcher Atomkomplexe voraussetzen.

Nun kann ein einatomiges Gas nur ein Element oder eine Mischung von Elementen sein, und daraus folgt, dass Argon keine Verbindung ist.

Nach Avogadros Gesetz beträgt die Dichte eines Gases die Hälfte seines Molekulargewichts; da nun die Dichte des Argons annähernd 20 ist, muss sein Molekulargewicht 40 sein. Nun sind bei ihm Molekeln und Atome identisch, daher ist sein Atomgewicht, oder sollte es eine Mischung sein, das Mittel der Atomgewichte der Mischung nach dem Verhältnis, in dem sie anwesend sind, gleichfalls 40.

Verschiedene Umstände sprechen für und gegen die Hypothese, dass Argon eine Mischung ist; dafür spricht die Beobachtung von Mr. Crookes über den doppelten Charakter seines Spektrums; dagegen, dass es, wie Professor Olszewski festgestellt hat, einen bestimmten

Schmelzpunkt, einen bestimmten Siedepunkt, eine bestimmte kritische Temperatur und einen bestimmten kritischen Druck hat; komprimiert man ferner das zum Teil verflüssigte Gas noch weiter, so bleibt der Druck im wesentlichen konstant, bis alles Gas zu Flüssigkeit kondensiert ist. Die letzteren Versuche sind wohlbekannte Kriterien für die Reinheit eines Stoffes; der erstere ist nicht mit Gewissheit als Charakteristikum einer Mischung bekannt. Die daraus folgenden Schlüsse sind jedoch so erstaunlich, dass wir versuchen werden, diese Frage bei unserer künftigen experimentellen Arbeit mit andern Hilfsmitteln zu entscheiden.

Gegenwärtig spricht die Wahrscheinlichkeit mehr zu Gunsten der Einheitlichkeit. Wir müssen daher die Beziehungen eines Elements mit dem Atomgewicht 40 zu den andern Elementen untersuchen. Wir waren längere Zeit der Ansicht, dass das Argon möglicherweise eins oder mehr als eins der Elemente sein könnte, die in dem periodischen System dem Fluor folgen könnten; das Atomgewicht dieser Elemente müsste zwischen 19, dem des Fluors, und 23, dem des Natriums, liegen. Diese Ansicht wurde jedoch durch die Entdeckung der einatomigen Natur seiner Molekeln vollständig umgestossen.

Die Reihe der Elemente, die ein Atomgewicht nahe an 40 haben, ist:

Chlor	35·5
Kalium	39·1
Calcium	40·0
Scandium	44·0.

Es kann kein Zweifel sein, dass Kalium, Calcium und Scandium ihren Vordergliedern in der vertikalen Reihe gesetzmässig folgen, nämlich dem Lithium, Beryllium und Bor, und dass sie in ziemlich bestimmter Beziehung zu Rubidium, Strontium und (aber nicht ganz so sicher) zu Yttrium stehen. Ist nun Argon ein Element, so kann man mit Recht bezweifeln, dass die periodische Anordnung der Elemente vollständig ist; ebenso ist es zweifelhaft, ob nicht in der That noch Elemente existieren, welche unter die, aus denen sie zusammengesetzt ist, nicht eingereiht werden können. Ist Argon andrerseits eine Mischung aus zwei Elementen, so können diese ihren Platz in der achten Gruppe, das eine nach Chlor, das andere nach Brom finden. Nimmt man 37 (das annähernde Mittel der Atomgewichte des Chlors und Kaliums) als Atomgewicht des leichteren Elements an, während 40 das gefundene mittlere Atomgewicht ist, und nimmt man ferner an, dass das zweite Element ein Atomgewicht zwischen dem des Broms 80 und dem des Rubidiums 85·5, nämlich 82 hat, so würde die Mischung aus 93·3 % des leich-

teren und 6·7 % des schwereren Elementes bestehen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass ein so hoher Prozentsatz des schwereren Elements, wie 6·7 %, der Entdeckung durch die Verflüssigung hätte entgehen können.

Wollte man das Argon zur achten Gruppe rechnen, dann würden seine Eigenschaften der Erwartung ziemlich gut entsprechen.

Denn die Reihe, welche

$$Si_n^{IV}, \ P_4^{\text{III und V}}, \ S_{\text{8 bis 2}}^{\text{II bis VI}}, \text{ und } Cl_2^{\text{I bis VII}},$$

enthält, könnte gut mit einem Element schliessen, das einatomige Molekeln hat, von keiner Valenz, d. h. unfähig ist eine Verbindung einzugehen; oder das, falls es eine bildet, achtwertig sein muss; auch würde es andrerseits mit seiner Monovalenz einen möglichen Übergang zum Kalium bilden. Solche Vorstellungen sind jedoch spekulativer Natur; sie mögen entschuldigt werden, wenn sie auf irgend eine Weise zu Versuchen führen, die Licht auf die Anomalien dieses sonderbaren Elements werfen.

Schliesslich braucht es kein Erstaunen zu erregen, dass Argon sich so indifferent gegen Reagenzien verhält. Denn Quecksilber, obgleich es ein einatomiges Element ist, geht wohl Verbindungen ein, doch sind diese bei hoher Temperatur im gasförmigen Zustand keineswegs beständig; und die Versuche, Argonverbindungen herzustellen, können mit denen verglichen werden, bei denen Quecksilbergas bei 800° Verbindungen mit anderen Elementen eingehen sollte. Was das physikalische Verhalten des Argons als das eines Gases anbetrifft, so wissen wir nicht, warum Kohle mit seinem niedrigen Atomgewicht ein fester Körper, während Stickstoff ein Gas ist, wenn wir dies nicht der molekularen Komplexität der ersteren und der verhältnismässigen molekularen Einfachheit des letzteren zuschreiben. Vom Argon, mit seiner verhältnismässig geringen Dichte und seiner molekularen Einfachheit, könnte man wohl annehmen, dass es ein Gas wäre. Seine Trägheit, der es seinen Namen verdankt, erklärt zur Genüge, warum es nicht früher als ein Bestandteil von Verbindungen entdeckt wurde.

Wir schlagen für dieses Element, da wir vorläufig annehmen, dass es keine Mischung ist, das Zeichen *A* vor.

Den Herren Gordon, Kellas und Matthews, die uns im Verlauf dieser Untersuchung wesentlich unterstützt haben, statten wir unsern besten Dank ab.

Über das Spektrum des Argons.

Von

William Crookes, F. R. S.[1])

Durch die Güte von Lord Rayleigh und Professor Ramsay wurde ich in den Stand gesetzt, das Spektrum dieses Gases in einem sehr genauen Spektroskop zu untersuchen und auch Photographieen seiner Spektren mit einem Spektrographen aufzunehmen, der mit einem vollständigen Quarzsystem ausgestattet war. Die Ergebnisse sind ebenso interessant wie wichtig und bestätigen in jeder Beziehung die Schlüsse, zu denen die Entdecker des Argons gekommen sind.

Die Resultate meiner Untersuchung zeigt eine nachfolgende Tabelle der Wellenlängen (und eine diesem Bericht beigegebene Karte der genau nach der Skala gezeichneten Linien. Die Karte ist 35 Fuss lang und die möglichen Irrtümer in der Linienstellung können nicht mehr als 1 mm betragen[2])).

Das Argon ähnelt dem Stickstoff insofern, als es auch zwei der Stärke des angewandten Induktionsstromes entsprechend deutliche Spektren zeigt. Während die beiden Stickstoffspektren voneinander verschieden sind, da eins unterbrochene Banden, das andere scharfe Linien zeigt, so bestehen beide Argonspektren aus scharfen Linien. Es ist jedoch sehr schwer Argon so frei von Stickstoff zu erhalten, dass sein Liniensystem nicht die Stickstoffbanden sehen lässt.

Ich habe verschiedenes, von Lord Rayleigh, Professor Ramsay und mir selbst hergestelltes Argon benutzt, und für so stickstofffrei wir es auch hielten, ich konnte doch jedesmal die Stickstoffbanden in seinem Spektrum sehen. Diese verschwinden jedoch, wenn man den Induktionsfunken einige Zeit, die zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden wechselt, durch die Röhre leitet. Die zur Untersuchung des Spektrums am besten geeigneten Vakuumröhren sind die gewöhnlichen Plückerschen, die eine Kapillarröhre in der Mitte haben.

Um die höheren Strahlen, die Glas nicht durchlässt, zu photographieren, benutzte ich eine ähnliche Röhre, „der Länge nach gerichtet“,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Die Karte ist nicht beigegeben.

die an einem Ende ein Quarzfenster hatte. Dann gebrauchte ich auch eine Plückerröhre, die in dem Wasserstoff-Sauerstoffgebläse vollständig aus Quarz hergestellt war. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, Platin- oder Iridiumplatindrahtelektroden, ihrer leichten Schmelzbarkeit wegen, in den Quarz einzuschmelzen, doch erhielt ich ein sehr gutes Spektrum, wenn ich die Aussenseite der Kugeln mit Zinnfolie bekleidete, die dann mit den Elektroden der Induktionsspirale verbunden wurde.

Der Druck, bei dem Argon das grösste Leuchten und das glänzendste Spektrum zeigt, ist 3 mm (der beste Druck für Stickstoff ist 75 oder 80 mm). Bei diesem Druck ist die Farbe der Entladung orangerot und das Spektrum reich an roten Strahlen, von denen zwei von 696·56 und 705·64 Wellenlänge besonders hervorstechen. Beim Durchleiten des Stromes verschwinden die Stickstoffbanden bald und das Argonspektrum zeigt sich in voller Reinheit. Bei diesem Druck spritzt das Platin der Pole über das Glas der Kugeln, was ich „elektrische Verdampfung“[1]) genannt habe, und wobei, wie ich vermute, der rückständige Stickstoff von dem fein zerteilten Metall absorbiert wird. Ähnliche Absorptionen sind von Leuten, die viel mit Vakuumröhren arbeiten, häufig bemerkt worden.

Wird der Druck noch vermindert und eine Leydener Flasche in den Stromkreis eingeschaltet, so wechselt die leuchtende Entladungsfarbe von rot zu kräftigem Stahlblau, und das Spektrum zeigt beinahe vollständig verschiedene Linien. Diese beiden Spektren, die der Kürze halber mit rot und blau bezeichnet werden, zeigt die grosse Karte, das obere ist das „blaue“ und das untere das „rote“ Argonspektrum. Es ist nicht leicht, die blaue Farbe und das betreffende Spektrum vollständig frei vom roten zu erhalten. Das rote Spektrum erhält man leicht, wenn man eine grosse Spirale[2]) anwendet, die von einem Strom von 3 Ampères und 6 Volts gespeist wird. Dann zeigt das Spektrum keine Neigung blau zu werden. Die blaue Farbe erhält man mit der grossen Spirale, wenn letztere von einem Strom von 3·84 Ampères und 11 Volts gespeist wird und eine Flasche von 50 Quadratzoll Oberfläche eingeschaltet ist. Der Stromunterbrecher muss so geschraubt sein, dass er so schnell wie möglich schwingt. Mit der kleinen Spirale kann man eine sehr schöne blaue Farbe erzielen, wenn man eine dreizellige Grove-Batterie, eine Leydener Flasche von 120 Quadratzoll Oberfläche und

[1]) Roy. Soc. Proc. **50,** 88. Juni 1891.

[2]) Die benutzte Spirale hat ca. 60 Meilen sekundären Draht und gab bei voller Ladung eine Menge 24 Zoll langer Funken. Die kleinere Spirale gab sechszöllige Funken bei Speisung mit sechs Grovezellen von 250 ccm Inhalt.

einen sehr schnellen Unterbrecher anwendet. Es scheint, dass eine niedrige, elektromotorische Kraft (Funke von 3 cm oder 27·600 Volts) erforderlich ist, um die rote und eine hohe elektromotorische Kraft, und ein sehr heisser Funke, um die blaue Farbe hervorzurufen. Ich habe gelegentlich eine Röhre voll Argon in so empfindsamem Zustande gehabt, dass die Farbe, sobald der Stromwender nach der einen Seite gewandt wurde, rot, sobald er nach der andern gewandt wurde, blau war. Die Induktionsspiralen, die durch einen ununterbrochenen Strom gespeist werden, sind in Bezug auf die Polarität des induzierten Stromes niemals symmetrisch, und jede kleine Unregelmässigkeit in den metallischen Elektroden der Vakuumröhre wirkt auch wie ein Ventil. Die rote Farbe wird durch den positiven, die blaue durch den negativen Funken hervorgerufen.

Ich habe von den beiden, teilweise überdeckten Argonspektren Photographieen aufgenommen. Auf diese Weise ist sofort zu sehen, dass sie nicht gleich sind. In dem blauen Spektrum habe ich 119 und in dem roten 80, zusammen also 199 Linien gezählt. Davon scheinen 26 beiden gemein zu sein.

Ich habe schon gesagt, dass der rückständige Sauerstoff entfernt wird, wenn man durch die mit Platinelektroden versehene Röhre einige Zeit den Funken hindurchschlagen lässt. Dies ist jedoch nicht die einzige Weise, das Argon zu reinigen. Professor **Ramsay** gestattete es mir gütigst, einige Vakuumröhren in sein Laboratorium zu bringen, sie dort zu evakuieren und mit seinem reinsten Argon zu füllen. Bei dieser Gelegenheit habe ich zwei Plücker-Röhren, von denen die eine Platin-, die andere Aluminiumelektroden hatte, gleichzeitig gefüllt, evakuiert und zugeschmolzen. Als ich das Gas sofort nach dem Zuschmelzen untersuchte, zeigte jede Röhre das Argonspektrum durch Spuren von Stickstoffbanden verunreinigt. Am nächsten Tage war das Spektrum der mit Platinelektroden versehenen Röhre unverändert, während die mit Aluminiumelektroden ein reines Argonspektrum zeigte; die schwachen Stickstoffbanden waren über Nacht vollständig verschwunden. Nachdem man eine Stunde den Funken durch die Röhre mit Platinelektroden hindurchschlagen liess, zeigte sie gleichfalls das reine Argonspektrum.

Eine Vakuumröhre wurde mit reinem Argon gefüllt, an der Pumpe gehalten und das Spektrum des Gases beobachtet, während die Entleerung vorschritt. Die grosse Spirale wurde von einem Strom von 8·84 Ampères und 11 Volts gespeist, und keine Flasche eingeschaltet. Bei einem Druck von 3 mm war das Spektrum von rein rotem Licht. Dieses hielt an, während die Entleerung weiter vorschritt, bis bei einem

Druck von ungefähr einem halben Millimeter blaue Lichtstreifen erschienen. Bei einem viertel Millimeter war die Farbe des glühenden Gases rein blau, und das Spektrum zeigte keine Spur mehr von dem roten Licht.

Ein überraschendes Beispiel für den Wechsel des Stickstoffspektrums zum Argonspektrum zeigte eine Röhre, die Lord Rayleigh mit Argon gefüllt und mir gütigst übersandt hatte. Er hatte es mit Hilfe des Funkens aus der Atmosphäre hergestellt, und es sollte ungefähr 3 % Stickstoff enthalten. Dieses Argon wurde in eine evakuierte Röhre gebracht, bis zu einem Druck von 75 mm verdünnt und an der Pumpe gehalten. Bei diesem Druck leitete allein der Stickstoff den Induktionsstrom, und das Spektrum zeigte nur die Stickstoffbanden. Die Pumpe wurde langsam im Gang gehalten und unausgesetzt Beobachtungen des Spektrums angestellt. Als der Druck bis auf ungefähr 3 mm herabfiel, ging ein Wechsel mit dem Spektrum vor, die Stickstoffbanden verschwanden und das Argonspektrum trat an ihre Stelle und zeigte als einzige Verunreinigung ein wenig Wasserdampf, was ich selbst verschuldet hatte, da das Gas nicht genügend getrocknet war. Ich nahm von beiden Stadien des Spektrums dieser Röhre Photographieen auf; die eine zeigte reine Stickstoffbanden und die andere die Argonlinien. Vergleicht man dies Spektrum mit dem des von Professor Ramsay hergestellten Argons, so sieht man, dass die Spektren des auf vollständig verschiedene Methoden aus der Atmosphäre gewonnenen Argons identisch sind.

Es war von Interesse zu untersuchen, wie wenig Argon in einer Mischung mit Stickstoff schon entdeckt werden konnte, wenn das Auspumpen und das Durchleiten des Stromes zusammen betrieben wurden. Von mir selbst[1]) hergestelltes Argon, das ungefähr 60 oder 70 Prozent Stickstoff enthielt, wurde in eine kleine mit grossen Platinelektroden versehene Röhre gebracht. Die Evakuierung wurde bis zu 3 mm fortgesetzt und die Röhre zugeschmolzen. Dann wurde der Funke der

[1]) Wenn ein Strom von 65 Volts und 15 Ampères, der 130mal in der Sekunde wechselt, durch den primären Draht meiner grossen Spirale geleitet wird, so erscheinen an den sekundären Polen Bogenflammen, die aus brennendem Stickstoff bestehen und die einander in der Mitte treffen. Ist dies im Gange, so können die Pole voneinander entfernt werden, bis die Flamme 212 mm überbrückt. Sind die Elektroden mehr als 46 mm (vor Beginn) voneinander entfernt, so will die Flamme nicht mehr überspringen. Schliesst man diese Flamme in einem Gefäss über Alkalilösung ein und thut man Luft und Sauerstoff hinzu, so kann in einer Stunde ein Liter Luft verzehrt werden.

grossen, von einem Strom von 3·84 Ampères und 11 Volts gespeisten Spirale angelegt und das Spektrum unausgesetzt beobachtet. Zuerst zeigte es die Stickstoffbanden. Nach ungefähr einer halben Stunde begann der Stickstoff zu schwinden und die Argonlinien erschienen, wenige Minuten später war die Röhre nicht mehr leitend. Die Farbe des Gases war kräftiges Stahlblau und das Spektrum das des blauen Argonlichtes. Bei diesem Versuche wurde infolge des kleinen Durchmessers des Kolbens der Röhre und der grossen Platindrähte viel Platin verspritzt, es fand also eine bedeutende „elektrische Verdampfung“ statt. Dieser Druck ist folglich am geeignetsten für dieses Phänomen, dem ich die rapide Absorption des rückständigen Stickstoffes zuschreibe.

Dann wurde ein Versuch gemacht, um zu sehen, ob die für gewöhnlich in der Luft anwesende kleine Menge Argon ohne vorherige Konzentration entdeckt werden könnte. Vermittelst brennenden Phosphors wurde Stickstoff aus der Atmosphäre gewonnen und in der gewöhnlichen Weise gereinigt. Nachdem das Gas über Phosphorsäureanhydrid gut getrocknet war, wurde es in eine Vakuumröhre gebracht, dann die Luft durch zwei Füllungen und Evakuierungen herausgewaschen und schliesslich die Röhre bei einem Druck von 52 mm zugeschmolzen. Sie wurde verschiedene Male zum Photographieren des Bandenspektrums des Stickstoffes benutzt und wurde dabei acht Stunden hindurch dem Induktionsstrom der grossen Spirale ausgesetzt, ohne dass ein Wechsel bemerkt werden konnte. Als ich das Spektrum zum letzten Mal photographierte, machte es Schwierigkeit, den Funken überzuleiten, daher verstärkte ich den Strom und schaltete eine kleine Flasche ein. Die Farbe wechselte sofort von der rötlich gelben des Stickstoffes zu der blauen des Argons, und bei Zuhilfenahme des Spektroskops zeigten sich die Argonlinien fast ohne jegliche Beimischung der Stickstoffbanden. Nur mit grosser Schwierigkeit und bei Anwendung einer ganz kleinen Flasche konnte ich eine Photographie dieses Spektrums aufnehmen und sie mit dem auf derselben Platte aufgenommenen Spektrum des von Professor Ramsay gelieferten Argons vergleichen. Die Röhre wurde bald nichtleitend, und der Funke konnte nur vermittelst eines gefährlich starken Stromes zum Überspringen gebracht werden. Zeigte sich ein Lichtstreif, so war er von tiefblauer Farbe. Wenn wir annehmen, dass die Atmosphäre 1 % Argon enthält, so hätten die 3 mm Stickstoff, die anfänglich in der Röhre waren, 0·03 mm Argon enthalten. Nachdem der Stickstoff durch das verspritzte Platin absorbiert war, konnte der Druck des Argons kaum zum Leiten genügen.

In allen Fällen, in denen das Argon auf diese Weise gewonnen war, zeigte es das Spektrum des blauleuchtenden Gases. Von den roten Strahlen war nur sehr wenig zu sehen. Der Wechsel von rot zu blau hängt hauptsächlich von der Stärke und Hitze des Funkens ab; teilweise auch von dem Grad der Evakuierung. Der anwesende Stickstoff leitet den Strom am leichtesten. In dem Masse, als die Evakuierung vorschreitet und die Leitfähigkeit des Stickstoffes abnimmt, steigt die des rotleuchtenden Argons, bis sie bei einem Druck von ungefähr 3 mm am höchsten und die Leuchtkraft am grössten ist. Von diesem Punkt ab scheint die Leitfähigkeit des roten Gases abzunehmen und die des blauen anzuwachsen, bis das Vakuum einen Bruchteil eines Millimeters erreicht hat, von wo ab ferneres Pumpen die Röhre nichtleitend macht. Es ist nicht unwahrscheinlich, und ich verstehe es wohl, dass unabhängige Beobachtungen die beiden Entdecker schon zu demselben Schluss gebracht haben, dass das Gas Argon nicht ein einfacher Körper, sondern eine Mischung von wenigstens zwei Elementen ist, von denen das eine rot und das andere blau leuchtet und jedes sein besonderes Spektrum hat. Die Theorie, dass es ein einfacher Körper ist, findet jedoch in der Analogie anderer Gase Unterstützung. So hat Stickstoff zwei verschiedene Spektren, von denen das eine oder das andere durch Wechseln des Druckes und der Intensität des Funkens hervorgerufen werden kann. Ich habe eine mit verdünntem Stickstoff gefüllte Vakuumröhre präpariert, die schon bei einfachem Wenden der Schraube des Stromunterbrechers bald das Spektrum mit unterbrochenen Banden, bald das mit scharfen Linien zeigte, genau in derselben Weise, wie auch die beiden Argonspektren miteinander wechseln können.

Das Verschwinden des roten und Erscheinen des blauen Argonlichtes bei zunehmender Evakuierung ähnelt dem Verschwinden der roten Wasserstofflinie, wenn die Evakuierung einen hohen Punkt erreicht hat. Plücker, der dies zuerst beobachtete, sagt[1]: „Wenn man eine kleine Ruhmkorff-Induktionsspirale durch eine Spektralröhre entlädt, die Wasserstoff enthält, der allmählich bis zur höchsten Verdünnung, welche mit Hilfe einer Geisslerschen Pumpe zu erreichen ist, gebracht wird, so wird schliesslich die schöne rote Farbe des glühenden Gases schwächer und geht allmählich in ein unbestimmtes Violett über. Bei der Analyse mit dem Prisma verschwand $H\alpha$ (die rote, C-Linie), während $H\beta$ (die grüne F-Linie), obgleich schwächer ge-

[1] Über die Spektren glühender Gase und Dämpfe. Von Dr. Plücker und Dr. Hittorf: Phil. Trans. (1865) (I) **155**, 21.

worden, noch deutlich zu erkennen war. Demgemäss verlöscht Licht von grösserer Wellenlänge zuerst."

Ich habe mir Röhren hergestellt, die sowohl Stickstoff als auch andere Gase bei verschiedenem Druck enthielten und ihre Spektren mit dem Auge und durch Photographieren untersucht. Das scharflinige Stickstoffspektrum ist nicht annähernd so merkwürdig in Bezug auf Glanz, Zahl und Schärfe der Linien, als das des Argons, und die sorgfältigste Prüfung zeigt keine Verwandtschaft zwischen beiden. Ich kann keine gemeinsamen Linien entdecken. Das Argonspektrum und das Bandenspektrum des Stickstoffes haben zwei oder drei nahezu zusammenfallende Linien, doch zeigt eine Projektion eines vergrösserten Bildes der beiden zum Teil überdeckten Spektren auf einem Lichtschirm, dass wenigstens zwei davon in Wahrheit miteinander nicht übereinstimmen.

Ich habe kein anderes Gas, auch keinen Dampf finden können, die ein dem Argon gleiches Spektrum gezeigt hätten, und die anscheinenden Übereinstimmungen bei einigen Linien, die bei ein oder zwei Gelegenheiten bemerkt wurden, waren gering an Zahl und würden bei Anwendung höherer Zerstreuung wahrscheinlich verschwinden. Da ich eine Argonröhre hatte, die ein reines Spektrum zeigte, so kann an diesem nichts mehr geändert werden; die einzige Änderung, die wie gesagt beim Wechseln des Funkens und beim Anwachsen der Verdünnung vor sich geht, besteht in dem Übergang des einen Spektrums in das andere. Soweit die Spektraluntersuchung entscheiden kann, muss meiner Meinung nach der Ausspruch gethan werden, dass Lord Rayleigh und Professor Ramsay ein, wenn nicht zwei Glieder der Familie der Elemente hinzugefügt haben.

Die zwei Argonspektra.

Blau		Rot		
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	
		764·6	2	
		750·6	4	
		737·7	3	
		726·3	2	
		705·64	10	
		696·56	9	
		684·2	2	
		675·4	6	
		666·4	6	
662·8	4			
		640·7	9	
		637·7	2	
		630·2	4	
		628·1	2	
623·2	4			
		621·0	6	
617·3	6	617·3	6	Zusammenfallend
		614·3	2	
612·0	6			
		609·9	4	
		605·6	2	
		604·5	3	
603·84	8	603·8	8	„
		593·5	1	
592·6	4	592·6	4	„
		590·9	6	
		588·7	6	
		585·8	4	
		583·4	2	
		580·3	1	
		577·1	2	
		574·6	6	
		568·3	2	
		565·1	9	
		561·0	9	
		556·7	2	
		555·70	10	
		552·0	1	
		550·1	2	
		549·65	8	
		545·6	6	
		544·4	2	
		542·1	4	
		525·8	6	
		522·2	7	
		518·58	10	
		516·5	9	
514·0	10			
506·5	10	506·5	4	„
501·2	2	501·2	4	„
500·7	9			
496·55	9	496·55	4	„

Blau		Rot		
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	
493·8	10	493·8	2	**Zusammenfallend**
487·9	10	487·9	4	„
484·75	1			
480·50	7			
476·30	1			
473·45	6			
472·66	2			
		470·12	8	
465·65	5			
		462·95	5	
460·80	8			
		459·45	2	
458·69	6			
457·95	6			
454·35	7			
		451·40	2	
450·95	8	450·95	9	„
447·83	6			
442·65	10			
442·25	10			
439·95	10			
437·65	9			
436·90	9			
434·85	10			
		434·50	5	
433·35	9	433·35	9	„
		430·05	9	
429·90	9			
427·70	3			
427·20	7	427·20	8	„
426·60	6	426·60	4	„
425·95	8	425.95	9	„
425·15	2	425·15	3	„
422·85	6			
420·10	10	420·10	10	„
419·80	9	419·80	9	„
419·15	9	419·15	9	„
418·30	8	418·30	8	„
416·45	8	416·45	4	„
415·95	10	415·95	10	„
		415·65	6	
413·15	3			
410·50	8			
407·25	8			
404·40	8	404·40	9	„
403·30	1			
401·30	8			
397·85	1			
396·78	3			
394·85	9	394·85	10	„
394·35	3			
393·18	3			
392·85	9			
392·75	3			
391·50	1			

Blau		Rot		
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	
		390·45	8	
389·20	5			
387·55	2			
387·18	2			
386·85	8			
385·15	10			
384·55	1			
383·55	2	383·55	3	Zusammenfallend
382·75	2			
380·95	4			
380·35	1			
379·95	1			
378·08	9	377·15	1	
377·05	2			
376·60	8			
373·85	3			
372·98	10			
371·80	4			
		363·25	2	
363·17	1			
		362·37	1	
		362·28	1	
361·75	2			
360·50	3	360·50	5	„
358·70	10			
358·03	9			
357·50	9			
356·65	2	356·65	4	„
356·40	2			
		356·28	1	
356·00	2			
355·82	7			
355·45	4	355·45	6	„
354·75	4			
354·45	7			
353·43	4			
352·05	3			
351·92	4			
351·35	6			
350·88	4			
349·00	10			
347·57	7			
345·35	1			
338·80	1			
309·27	5			
308·48	4			
306·47	2			
304·27	3			
299·82	1			
297·86	1			
294·27	2			
292·96	1			
283·02	1			
279·44	2			
273·45	2			

Blau		Rot		
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	
270·72	0·5			
269·30	1			
266·12	2			
265·26	3			
262·95	1			
257·12	2			
256·07	1			
248·49	1			
243·85	2			
224·66	3			

119 Linien in dem blauen Spektrum,
80 „ „ „ roten „

199 Gesamtzahl der Linien,
26 den beiden Spektren gemeinsame Linien.

Die Überführung des Argons in den flüssigen und festen Zustand.

Von

Dr. **K. Olszewski,**

Professor der Chemie an der Universität Krakau[1].

Nachdem Professor Ramsays Güte mir eine Probe des neuen Gases, Argon, hatte zukommen lassen, stellte ich Versuche über sein Verhalten bei niedriger Temperatur und hohen Drucken an, um wenigstens etwas zur Kenntnis der Eigenschaften dieses interessanten Körpers beizutragen.

Die Menge des mir von Professor Ramsay übersandten Argons betrug 300 ccm. Es befand sich in einem hermetisch zugeschmolzenen Glaskolben, der so konstruiert war, dass das Gas leicht und ohne merkbaren Verlust in einen sorgfältig getrockneten und evakuierten Apparat geleitet werden konnte, in dem die vorliegenden Versuche ausgeführt werden sollten. Das mir gesandte Argon war, nach Professor Ramsays Bericht, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet; seine Dichte war 19·9 ($H = 1$); er meinte, dass es 1 bis 2 % Stickstoff enthalten könnte, obgleich es bei der Untersuchung in einer Plücker-Röhre kein Stickstoffspektrum zeigte.

Vier Versuchsreihen wurden ausgeführt, zwei zu dem Zweck, die kritische Temperatur und den kritischen Druck des Argons zu bestimmen und seinen Dampfdruck bei verschiedenen niedrigen Temperaturen zu messen, während die beiden anderen den Siede- und Gefrierpunkt bei atmosphärischem Druck und die Dichte beim Siedepunkt feststellen sollten.

Eine genaue Beschreibung dieser Versuche wird an anderer Stelle gegeben werden; hier werde ich nur in Kürze beschreiben, in welcher Weise sie ausgeführt wurden.

Zu den beiden ersten Versuchen benutzte ich einen Cailletet-Apparat. Sein metallisches Manometer war zuvor mit einem Queck-

---

[1] Aus dem Englischen übersetzt von M. Le Blanc.

silbermanometer verglichen worden. Als Kühlmittel wandte ich flüssiges Äthylen an, das unter vermindertem Druck siedete. Die Glasröhre des Cailletet-Apparates war derart, dass der in das flüssige Äthylen getauchte Teil verhältnismässig dünne Wände hatte (nicht über 1 mm stark), so dass die äussere und innere Temperatur so schnell wie möglich ausgeglichen wurde.

Bei den beiden andern Versuchen befand sich das Argon in einer Bürette, die an beiden Enden mit Glashähnen geschlossen war. Durch Verbindung des unteren Endes der Bürette mit einem Quecksilberbehälter wurde das Argon in eine schmale Glasröhre gebracht, die ihrerseits mit ihrem unteren Ende an das obere der Bürette angeschmolzen war, und in der das Argon verflüssigt und sein Volum im flüssigen Zustand gemessen wurde. Bei diesen beiden Versuchsreihen wurde flüssiger Sauerstoff, der unter atmosphärischem und unter vermindertem Druck siedete, als Kühlmittel angewandt. Ich benutzte zum Messen der niedrigen Temperaturen bei allen diesen Versuchen einen Wasserstoffthermometer.

Bestimmung der kritischen Konstanten des Argons.

Sobald die Temperatur des flüssigen Äthylens unter — 128·6° gebracht wurde, kondensierte sich das Argon leicht zu einer farblosen Flüssigkeit unter einem Druck von 38 Atmosphären. Bei langsamem Steigen der Temperatur des Äthylens wurde der Meniskus des flüssigen Argons immer weniger deutlich und verschwand schliesslich bei folgenden Temperaturen und entsprechenden Drucken:

Versuch	Temperatur	Druck
1	— 121·2°	50·6 Atmosph.
2	— 121·6	50·6
3	— 120·5	50·6
4	— 121·3	50·6
5	— 121·4	50·6
6	— 119·8	50·6
7	— 121·3	50·6.

Bei allen sieben Bestimmungen war der kritische Druck 50·6 Atmosphären; die Bestimmungen der kritischen Temperatur zeigten jedoch kleine Differenzen. Bei dem 3. und 6. Versuch war weniger flüssiges Argon in der Röhre als bei den fünf anderen Versuchen; bei diesen überstieg das Volum der Flüssigkeit das des Gases.

Bei der Bestimmung der Dampfdrucke des Argons, deren Tabelle unten beigegeben ist, bemerkte ich leichte Druckdifferenzen, jenach-

dem ich bei derselben Temperatur mehr oder weniger Flüssigkeit herstellte. Dies bewies, dass in der Argonprobe eine unbedeutende Beimischung eines anderen, schwerer zu verflüssigenden Gases enthalten war; ohne Zweifel wird dies der vorher erwähnte Stickstoff gewesen sein. Das Mittel der sieben Beobachtungen der kritischen Temperatur ist — 121°, und dies kann als die kritische Temperatur des Argons angesehen werden.

Bei niedrigeren Temperaturen zeigten sich folgende Dampfdrucke:

Versuch	Temperatur	Druck
8	— 128·6°	38·0 Atmosph.
9	— 129·6	35·8
10	— 129·4	35·8
11	— 129·3	35·8
12	— 129·6	35·8
13	— 134·4	29·8
14	— 135·1	29·0
15	— 136·2	27·3
16	— 138·3	25·3
17	— 139·1	23·7.

Bei dem 9., 10. und 17. Versuch war die Menge des verflüssigten Argons sehr klein, da sie die Röhre nur bis zu einer Höhe von 3 bis 5 mm füllte, bei den anderen Versuchen war die Säule des flüssigen Argons 20 mm hoch oder noch höher.

Bestimmung des Siede- und Gefrierpunktes.

Zweihundert Kubikzentimeter flüssigen Sauerstoffs, der in meinem grossen Apparat [1]) bereitet war, wurden in ein Glasgefäss gegossen, das vierfache Wände hatte, um die Flüssigkeit von der äusseren Wärme zu isolieren. Nachdem der flüssige Sauerstoff so unter Atmosphärendruck gebracht war, verdampfte ein grosser Teil desselben, es blieben jedoch ungefähr 70 ccm zurück, die unter Atmosphärendruck siedeten. Eine kalibrierte Röhre, die für das zu verflüssigende Argon bestimmt war, und das Wasserstoffthermometer wurden in den siedenden Sauerstoff gesteckt. Fügte man bei dieser Temperatur (— 182·7°) [2]) Argon hinzu, so konnte keine Verflüssigungserscheinung bemerkt werden, auch nicht, wenn es durch Hinzufügen eines Viertel-Atmosphärendrucks zu dem der

[1]) Bull. intern. de l'Acad. de Cracovie, Juni 1890; auch Wied. Beibl. **15**, 29.

[2]) Ich habe den Siedepunkt des Sauerstoffs noch einmal bestimmt und benutzte dabei grosse Mengen Sauerstoff und ein Wasserstoffthermometer von viel grösseren Dimensionen. Die angezeigte Temperatur war 1·3° niedriger als die früher angegebene.

Atmosphäre weiter zusammengedrückt wurde. Dies zeigt, dass sein Siedepunkt unter dem des Sauerstoffes liegt. Erniedrigte man jedoch die Temperatur des flüssigen Sauerstoffes unter — 187°, so trat die Verflüssigung des Argons ein. Nachdem die Verflüssigung beendet war, brachte ich den Druck des Argons genau auf Atmosphärendruck und regulierte die Temperatur, so dass dieser Zustand lange Zeit anhielt. Dadurch erhielt ich den Siedepunkt des Argons unter Atmosphärendruck. Vier Versuche ergaben die Zahlen — 186·7°, — 186·8°, — 187·0° und — 187·3°. Das Mittel — 186·9° halte ich für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck (740·5 mm). Die Menge des für diesen Versuch benutzten Argons betrug auf Normaltemperatur und Normaldruck reduziert 99·5 ccm; die Menge der Flüssigkeit, die diesem Gasvolum entsprach, war annähernd 0·114 ccm. Daher beträgt die Dichte des Argons bei seinem Siedepunkt annähernd 1·5. Zwei andere Dichtebestimmungen des flüssigen Argons, zu denen ich kleinere Gasmengen verwandte, ergaben etwas kleinere Zahlen. Diese Zahlen haben infolge der zu diesen Versuchen verwandten kleinen Argonmengen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit, doch beweisen sie, dass die Dichte des flüssigen Argons bei seinem Siedepunkt (— 187°) viel grösser ist als die des Sauerstoffs, die ich unter gleichen Bedingungen zu 1·124 fand.

Erniedrigte man vermittelst langsamer Evakuierung die Temperatur des Sauerstoffes zu — 191°, so gefror das Argon zu einer eisähnlichen, krystallinischen Masse; bei weiterer Temperaturerniedrigung wurde es weiss und opak. Stieg die Temperatur, so schmolz es; vier Beobachtungen, die ich zur Ermittelung des Schmelzpunktes anstellte, ergaben die Zahlen: — 189·0°, — 190·6°, — 189·6° und — 189·4°. Die mittlere Zahl ist — 189·6° und kann als Schmelzpunkt des Argons angesehen werden.

Die nachstehende Tabelle giebt einen Vergleich physikalischer Konstanten; die des Argons werden mit denen anderer sogenannter permanenter Gase verglichen. Die Zahlen sind meinem früheren Werk über diesen Gegenstand entnommen.

Die nachstehende Tabelle zeigt, dass das Argon zu den sogenannten „permanenten“ Gasen gehört, dass es der Schwierigkeit bei der Verflüssigung nach die vierte Stelle, nämlich zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff einnimmt. Sein Verhalten bei der Verflüssigung stellt es dem Sauerstoff am nächsten, doch unterscheidet es sich wesentlich vom Sauerstoff dadurch, dass es in festen Zustand übergeführt werden kann; wie man wohl weiss, hat Sauerstoff bis jetzt noch nicht in festen Zustand gebracht werden können.

Substanz	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Siedepunkt	Gefrierpunkt	Gefrierdruck	Gasdichte	Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt	Farbe der Flüssigkeit
		Atm.			mm			
Wasserstoff (H_2)	— 220·0°	20·0	?	?	?	1·0	?	farblos
Stickstoff (N_2)	— 146·0	35·0	— 194·4°	— 214·0	60	14·0	0·885	„
Kohlenoxyd (CO)	— 139·5	35·5	— 190·0	— 207·0	100	14·0	?	„
Argon (A_1)	— 121·0	50·6	— 187·0	— 189·6	?	19·9	ungefähr 1·5	„
Sauerstoff (O_2)	— 118·8	50·8	— 182·7	?	?	16·0	1·124	bläulich
Stickstoffoxyd (NO)	— 93·5	71·2	— 153·6	— 167·0	138	15·0	?	farblos
Methan (CH_4)	— 81·8	54·9	— 164·0	— 185·8	80	8·0	0·415	„

Die grosse Dichte des Argons machte es schon wahrscheinlich, dass seine Verflüssigung bei einer höheren Temperatur stattfinden würde, als die Verflüssigung des Sauerstoffes. Seine unerwartet niedrige kritische Temperatur und sein niedriger Siedepunkt scheinen mit seiner unerwartet einfachen molekularen Konstitution im Zusammenhang zu stehen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methylesterbildung[1]).

Von

Emil Petersen.

(Mit einer Figur im Text.)

Einleitung. — Theorie. — Methoden. — Experimentelle Daten. — Resultate.

Einleitung.

Die Bestimmungen der relativen Reaktionsfähigkeit der Säuren in wässeriger Lösung, die zuerst von J. Thomsen[2]) auf thermochemischem Wege, später von W. Ostwald[3]) bei verschiedenen Prozessen in ergiebiger Weise ausgeführt worden sind, haben bekanntlich dadurch in der neueren Zeit ein erhöhtes Interesse gewonnen, dass sich zwischen Reaktionsfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit der Säuren in sehr vielen Fällen[4]) Proportionalität erwiesen hat, wodurch die genannten Untersuchungen eine hervorragende Bedeutung für die Theorie der Lösungen erhalten haben. Es hat sich gezeigt, dass die Säuren, sowie die Salze und Basen, in verdünnter wässeriger Lösung sich in einem eigentümlichen Zustande befinden, von dem in anderen Lösungsmitteln und dem wasserfreien Zustande verschieden, was bekanntlich in der Theorie der elektrolytischen Dissociation einen Ausdruck gefunden hat. Da die Reaktionsfähigkeit der Säuren bisher nur in wässeriger Lösung untersucht ist, wird es von Interesse sein, zu untersuchen, wie die Säuren in anderen Lösungsmitteln, z. B. in alkoholischer Lösung sich verhalten. Zu diesem Zwecke habe ich anfänglich die Reaktionsfähigkeit in methylalkoholischer Lösung zu bestimmen versucht.

Es bieten sich dazu verschiedene Wege; da aber die Esterbildung häufig ein Hindernis für die Untersuchung darbietet, habe ich gewählt, dieselbe zu benutzen und durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindig-

[1]) Aus „D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter", **7,** 6. Reihe, S. 10.

[2]) Pogg. Ann. **91,** 95; **138,** 65 u. 497. — Therm. Unters. I, 97 ff.

[3]) Pogg. (Erg.-Bd.) **154**. — Journ. f. prakt. Chemie (2) **16,** 385 u. 408; **18,** 328 u. 342; **19,** 470; **22,** 251 u. 517; **28,** 449 u. 494; **29,** 49, 52 u. 385.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **30,** 93.

keit bei dieser ein Mass für die relative Fähigkeit der Säuren in dieser Beziehung zu erhalten.

Theorie der Esterbildung.

Bekanntlich ist die Esterbildung eingehend von Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) und später von Menschutkin[2]) untersucht worden; nur für die Reaktionsgeschwindigkeit haben diese Autoren keine zuverlässigen Werte gefunden. Die von Berthelot[3]) aufgestellte Gleichung:

$$dy = k\left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 dx$$

konnte, wie schon ausgesprochen[4]), allein darum nicht richtig sein, weil der Prozess ein reziproker und nicht einseitig verlaufender ist; ebensowenig können die von Menschutkin eingeführten Zahlen, welche die in der ersten Stunde umgebildeten Säuremengen ausdrücken, mehr als sehr unvollkommene Annäherungen sein.

Die meisten Versuche der genannten Autoren sind mit gleichen Äquivalenten von Säure und Alkohol angestellt, doch haben Berthelot und Péan de St. Gilles in mehreren Versuchen das Verhältnis variiert, indem sie z. B. 1 Äquiv. Säure auf mehrere, bis 50 Äquiv. Alkohol wirken liessen. Sie fanden, dass die Grenze der Esterbildung dadurch erhöht wird, und bei 50 Äquiv. Alkohol ist die Esterifizierung vollständig. Später zeigte van't Hoff[5]), dass die experimentellen Resultate dieser Untersuchungen mit dem übereinstimmen, was mit Hilfe der Theorie von Guldberg und Waage berechnet werden kann. Nach dieser ist, wenn 1 Äquiv. Säure auf n Äquiv. Alkohol einwirkt, im Gleichgewichtszustande:

$$k(1-x)(n-x) = k'x^2,$$

wo x die esterifizierte Säuremenge, k und k' die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Prozesse sind. Für sehr viele Säuren ist unabhängig von der Temperatur $k:k' = 4:1$, wodurch in der Gleichung x berechnet werden kann:

$$x = \tfrac{2}{3}\left(1 + n - \sqrt{n^2 - n + 1}\right).$$

Es wird dadurch ermöglicht, einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Esterbildung zu finden, der mit zureichender Ge-

[1]) Ann. chim. phys. (3) **65**, 385; **66**, 5 u. 110; **68**, 225.
[2]) Lieb. Ann. **195**, 334; **197**, 193.
[3]) Ann. chim. phys. (3) **66**, 110.
[4]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II (1887), S. 110.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 669.

nauigkeit der Prüfung durch unter geeigneten Umständen ausgeführte Experimentalbestimmungen entspricht. Ich habe dieses auf zwei verschiedene Weisen versucht: durch direkte Esterbildung und durch, was im Gegensatz dazu indirekte Esterbildung genannt werden kann.

Direkte Esterbildung. Bei dieser treten vier verschiedene Stoffe in Wirksamkeit: Säure, Alkohol, Ester und Wasser. Wenn die Konzentration der zwei ersten anfangs resp. P und Q, die der zwei letzten anfangs gleich Null ist, dann wird die Reaktionsgleichung nach der Theorie der chemischen Massenwirkung:

$$\frac{dx}{dt} = k(P-x)(Q-x) - k'x^2,$$

wo x die nach der Zeit t esterifizierte Menge, k und k' die Geschwindigkeitskonstanten sind.

Wird nun hier $\frac{k'}{k} = \frac{1}{4}$ und weiter $P = nQ$ gesetzt, so kann man die Gleichung so schreiben:

$$\frac{dx}{x^2 - \frac{4}{3}(n+1)Px + \frac{4}{3}nP^2} = \frac{3}{4}kdt.$$

Wird nun gesetzt:

$$\frac{2}{3}(n + 1 + \sqrt{n^2 - n + 1}) = a$$

$$\frac{2}{3}(n + 1 - \sqrt{n^2 - n + 1}) = b,$$

so wird die Gleichung:

$$\frac{dx}{(x - aP)(x - bP)} = \frac{3}{4}kdt$$

oder integriert:

$$\frac{1}{P(a-b)}(\log_e(x - aP) - \log_e(x - bP)) = \frac{3}{4}kt + C,$$

wo C die Integrationskonstante ist, zu deren Bestimmung man (wie gewöhnlich) $t = 0$ und $x = 0$ setzt. Dadurch wird

$$C = \frac{1}{P(a-b)}(\log_e(aP) - \log_e(bP)),$$

was in der Gleichung eingesetzt giebt:

$$\frac{1}{P(a-b)}\log_e\frac{(x-aP)b}{(x-bP)a} = \frac{3}{4}kt$$

oder

$$\frac{1}{P(a-b)}\log_e\frac{P - \frac{x}{a}}{P - \frac{x}{b}} = \frac{3}{4}kt.$$

Wird nun hier: $\frac{3}{4} P(a-b)k = K$

gesetzt, so wird
$$K = \frac{1}{t} \log_e \frac{P - \frac{x}{a}}{P - \frac{x}{b}},$$

ein Ausdruck, welcher der experimentellen Prüfung unterzogen werden kann.

Bei dieser sind verdünnte Lösungen von Säure in Alkohol benutzt, 1 g-Äquiv. Säure in 5 oder in 10 Liter Methylalkohol, wodurch bezw. $n = \begin{cases} 124 \\ 248 \end{cases}$, $a = \begin{cases} 165\cdot7 \\ 331\cdot0 \end{cases}$ und $b = \begin{cases} 0\cdot998 \\ 0\cdot999 \end{cases}$ wird. In den beiden Fällen kann $\frac{x}{a} = 0$ und $\frac{x}{b} = x$ gesetzt werden; die Versuchsfehler übertreffen weit die dadurch bewirkte Ungenauigkeit. Die Reaktionsgleichung wird

dann:
$$K = \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x},$$

oder die Gleichung für eine „Reaktion erster Ordnung".

Die Genauigkeit der Berechnung von den Werten von a und b ist davon abhängig, dass $k' : k = 1:4$, oder dass die Grenze der Esterbildung für äquivalente Mengen genau $\frac{2}{3}$ der Säuremenge ist; später soll indes gezeigt werden, dass kleinere Abweichungen davon keinen wesentlichen Einfluss ausüben.

Zum Vergleich der Versuche bei den verschiedenen Konzentrationen muss man erinnern, dass
$$K = \frac{3}{4} P(a-b)k, \text{ wo } a - b = \frac{4}{3}\sqrt{n^2 - n + 1}.$$

Dadurch wird bei den zwei benutzten Konzentrationen (die Indices geben Liter Alkohol pro 1 g-Äquiv. Säure an)
$$\frac{K_{10}}{K_5} = \frac{k_{10}}{k_5} \cdot 1\cdot002,$$

ein Faktor, das ganz vernachlässigt werden kann.

Wenn der Ausdruck $\frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$ bei wechselnden Zeiten konstant bleiben soll, müssen — ausser dem Massewirkungsgesetz — noch zwei Bedingungen erfüllt seien.

1. Die Reaktionsfähigkeit, d. h. der Wert von k muss unabhängig von der Konzentration sein; denn da die Konzentration der Säure unter den Versuchen stetig abnimmt, werden, wenn k sich dabei verändert, die gefundenen Werte für dieses auch nicht konstant bleiben können.

2. Für die mehrbasischen Säuren muss weiter vorausgesetzt werden, dass beide — oder alle — Carboxyle sich gleich schnell esterifizieren, oder dass eine Carboxylgruppe so grosse Reaktionsfähigkeit besitzt, dass die Fähigkeit der anderen im Vergleich damit verschwindend klein ist. Wenn dies nicht der Fall ist, werden die Werte für k mit fortschreitender Esterbildung stetig abnehmen.

Übrigens soll schon hier bemerkt werden, dass es mir nicht gelungen ist, hinlänglich vollständig experimentellen Beweis für die Richtigkeit der theoretischen Voraussetzungen zu finden, da die erwartete Konstante des Ausdruckes für K in einigen Fällen zwar annähernd, in anderen aber gar nicht eintritt.

Grösseres Interesse bietet daher die andere von mir benutzte Methode dar. Für viele einbasische Säuren, so für die Fettsäuren (ausser Ameisensäure), und wahrscheinlich auch für die Mehrzahl der aromatischen Säuren ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den benutzten Temperaturen (66° und 100°) so klein, dass sie sich gar nicht direkt messen lässt. In diesen Fällen habe ich daher die indirekte Methode benutzt.

Indirekte Esterbildung. Die Theorie dieser Methode lässt sich im allgemeinen folgendermassen ausdrücken: Wenn zwei Säuren, A und A', von einer solchen Beschaffenheit sind, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von A verschwindend klein im Vergleich mit der von A' ist, und dann zur Lösung von A in Alkohol eine ganz geringe Menge von dem Ester von A' mit dem Alkohol zugesetzt wird, dann wird die Esterbildung von A ausser direkt zugleich auf Kosten des Esters von A' vor sich gehen, weil die wirkende Masse von A' sehr klein im Vergleich mit der von A ist. Die frei gewordene Menge der Säure A' wird sich nach den Voraussetzungen gleich wieder esterifizieren, und der Ester von A' sich wieder als Zwischenglied für die Bildung des Esters von A darbieten. Wenn nun weiter diese indirekte Esterbildung der Säure A viel geschwinder als die direkte geht, wird die letztere in einer begrenzten Zeit gegen jene fast unmerklich.

Eine Säure von solcher Beschaffenheit wie A' gegen A ist, im Vergleich mit der oben genannten Säure mit kleiner Geschwindigkeit, z. B. die Chlorwasserstoffsäure. Es ist sehr leicht sich davon zu überzeugen, dass eine geringe Spur von Chlormethyl oder Chlorwasserstoff zur Lösung einer der schwachen Säuren in Methylalkohol gesetzt die Esterifizierung ganz ausserordentlich beschleunigt. So wird im folgenden gezeigt, dass so viel Chlormethyl in einer Lösung von 1 g-Mol. Essigsäure in 10 Liter Methylalkohol, dass die Konzentration des Chlor-

methyls 1 g-Mol. in 4632 Liter beträgt, die Geschwindigkeit der Essigsäuremethylesterbildung über hundertmal vergrössert. Dies kann kaum anders erklärt werden, als dadurch, dass sich die Essigsäure auf Kosten des Chlormethyls esterifiziert, und dass dieser Prozess viel geschwinder als die direkte Esterbildung vor sich geht. Zur exakten Formulierung lassen wir in der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(Q - x) - k'x^2$$

P wie früher die Konzentration der Säure, Q aber hier die des Chlormethyls bedeuten. k und k' sind dann die Konstanten der zwei entgegengesetzten Prozesse in der Gleichung:

$$AH + CH_3Cl \rightleftarrows ACH_3 + HCl,$$

wo A den Säurerest bedeutet.

Nun ist aber 1. die Menge der freigemachten HCl sehr gering und mit sehr viel Methylalkohol in Berührung; und 2. die Geschwindigkeit der Esterifizierung des Chlorwasserstoffs sehr gross. Zufolge dieses wird die freigemachte HCl „gleich", d. h. in einer im Verhältnis zum obengenannten Prozesse verschwindend kleinen Zeit wieder zu Chlormethyl umgebildet. Die Konzentration dieses letzten bleibt daher konstant gleich Q; der in der obenstehenden Gleichung von rechts zu links gelesene Prozess tritt gar nicht ein, und das letzte Glied der Reaktionsgleichung, $k'x^2$ wird null. Die Reaktionsgleichung wird dann

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)Q$$

oder integriert, mit Bestimmung der Integrationskonstante in gewöhnlicher Weise:

$$k = \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P - x}.$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Gleichung kann versucht werden, ob k teils bei wechselndem t und unveränderten Werten von Q, teils wenn sowohl Q als t variieren, konstant bleibt.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass dieses bei den nach dieser Methode untersuchten Säuren in der That eintrifft.

Methoden und Apparate.

Da die Geschwindigkeit schnell mit der Temperatur zunimmt und für fast alle Säuren bei gewöhnlicher Temperatur zu gering ist um experimentell bestimmt zu werden, ist Erwärmung bei konstanter Tem-

peratur erforderlich. Ich habe zwei Temperaturen gewählt, die ohne Schwierigkeit konstant gehalten werden können, 100° und 66°, den Siedepunkt des Wassers und den des Methylalkohols. Höhere Temperaturen würden wohl in mehreren Fällen bessere Bedingungen darbieten, aber der Vergleich mit anderen physikalischen Eigenschaften der Lösung, die sich nicht wohl bei höherer Temperatur als dem Siedepunkt der Lösung untersuchen lassen, macht es wünschenswert, nicht zu sehr über diesen zu gehen.

Der Methylalkohol war Kahlbaums vollkommen acetonfreies Präparat; er wurde mittels gebrannten Kalkes vollständig entwässert und gegen die Luft geschützt aufbewahrt. Auch die Mehrzahl der Säuren wurde von Kahlbaum bezogen; sie wurden auf verschiedenen Wegen gereinigt und vollständig entwässert. Ob das letzte erreicht ist, wurde durch Titrierung mittels Wägung kontrolliert.

Die zu untersuchende Säure wurde mit Genauigkeit von 1 Centigramm abgewogen und in der abgemessenen Menge von Methylalkohol gelöst; zieht die Säure Feuchtigkeit aus der Luft, so wurde ein Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel und worin etwas Methylalkohol auf der Wagschale tariert, die ungefähre Menge der Säure schnell hineingebracht, dann wieder gewogen und die Lösung bis auf das berechnete Volumen verdünnt.

Nachdem die Lösung auf die Zimmertemperatur gebracht war, wurde ca. 10 ccm mit einer Pipette herausgenommen, die mit einer feinen Spitze und zwei Marken, oben und unten, versehen war. Zur Bestimmung der Genauigkeit dieser Abmessung wurde der Inhalt von Wasser in der Pipette zwischen den Marken zehnmal genau gewogen: das Mittel war $10{\cdot}1469 {+0{\cdot}0265 \atop -0{\cdot}0105}$ g.

Die Lösung wurde dann mit Barytwasser oder Natron (Phenolphtaleïn, für Ameisensäure und Oxalsäure Lackmus als Indikator) titriert; der Gehalt der Baryt- oder Natronlösung (beide selbstverständlich vor der Luft vollständig geschützt) war pro Äquiv. ca. $^1/_3$ der der Säurelösung, also für die zwei untersuchten Konzentrationen 1 g-Äquiv. in 5 oder 10 Liter Alkohol, bezw. ca. $^1/_{15}$- oder $^1/_{30}$-normal.

Die Lösung wurde dann in kleinen Kolben von Jenaer Normalglas mit engem Halse verteilt; die Kolben fassten ca. 15 ccm und wurden so weit mit der Lösung gefüllt, dass diese nach der Erwärmung fast bis an den Hals reichte; das Ende des Halses wurde zugeschmolzen.

Fünf oder sechs solche Kolben wurden gesammelt in einer durchbohrten Kupferplatte mit Korkstöpseln in gleicher Höhe befestigt.

Nachdem sie einige Zeit in Wasser von der Zimmertemperatur gestanden hatten, wurden sie gleichzeitig in ein Wasserbad mit kochendem Wasser versenkt und die Zeit in demselben Augenblicke notiert. Das Wasser im Wasserbade reichte ein wenig über den Inhalt der Kolben: ungefähr auf derselben Stelle fing der Korkstöpsel an, und über diesem wird der Kolbenhals gar nicht warm. Der „schädliche Dampfraum" für die flüchtigen Säuren ist dann bis auf ein Minimum reduziert.



Nach passenden Intervallen der Zeit, die im Herausnehmungsmoment notiert wird, wurden die Kolben herausgenommen und gleich in Wasser von der Zimmertemperatur versenkt. Da der Zeitraum, welchen die Abkühlung in Anspruch nimmt, derselbe ist, welcher vorher zur Erwärmung bis an die Versuchstemperatur verbraucht war, wird die Wirkung beider aufgehoben. Nach vollendeter Abkühlung wird der Kolbenhals abgeschnitten und mittels derselben Pipette wie vorher dasselbe Volumen zur Titrierung abgemessen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit bei 66° geschah mittels eines Apparates, dessen Einrichtung aus der beistehenden Zeichnung hervorgeht. Vier cylindrische Gläser mit rundem Boden waren mit doppelt durchbohrten Stöpseln versehen; durch die eine Durchbohrung geht der Hals des Reaktionskolbens, durch die andere ein etwas gebogenes Röhrchen. Die Gläser wurden so weit mit Methylalkohol gefüllt, dass dieser den Inhalt des Kolben nach Erwärmung ein wenig überstieg. Alle vier Gläser wurden mittels einer durchbohrten Kupferplatte in einem Wasserbade aufgehängt, dessen Temperatur sich dem Siedepunkte des Wassers näherte. Die Alkoholdämpfe gingen durch die gebogenen Röhrchen, von welchen jedes mit einer von vier vertikalen Röhren verbunden war, die in einem gemeinsamen Kühler standen; die vier Röhren gingen weiter oben durch einen Stöpsel, der in einer

weiteren Röhre befestigt war, deren anderes Ende mit einem Allihnschen Kühler in Verbindung stand. Der Alkohol in allen vier Gläsern bleibt bei dieser Anordnung während des Versuchs in derselben Höhe.

Die Experimente mit der indirekten Esterbildung geschahen auf ganz dieselbe Weise; eigentümlich ist hier nur die Art, auf welche die verschiedenen Mengen von Chlormethyl zugesetzt wurden.

Zur Darstellung einer verdünnten Lösung von Chlormethyl in Methylalkohol wird reiner und trockner Chlorwasserstoff in abgekühltem Methylalkohol geleitet. Der Gehalt der Lösung von Chlor wurde dadurch bestimmt, dass eine gewogene Menge (ca. 12 g) der Lösung tropfenweise zu einer kochenden Lösung von Kalilauge, die sich in einem Kolben mit Rückflusskühler versehen befand, zugesetzt wurde. Nachdem das Kochen einige Zeit gedauert, wird die Lösung mit Salpetersäure übersättigt und mit ca. $^1/_{10}$-normaler Silbernitratlösung nach Volhards Methode titriert. Die Lösung hielt 35·45 g Chlor in 1116·9 g; da das spezifische Gewicht 0·7948 (bei 18°) war, nehmen 1116·9 g einen Raum von 1405·3 ccm ein. Von dieser Lösung wurde ein bestimmtes Volumen abgemessen und mit genau dem doppelten Volumen reines Methylalkohol verdünnt; die Verdünnung dieser Lösung ist dann dreimal die der ursprünglichen.

Von diesen Lösungen wurden in den Versuchen bestimmte Mengen zur Lösung der Säure in Alkohol gesetzt. Um die Konzentration der letzteren nicht wesentlich zu verändern, geschah die Abmessung der Chlormethyllösung durch Tropfenzählung mittels eines Röhrchens (14 cm mal 4 mm), dessen eines Ende zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen war. Ungefähr auf der Mitte der Röhre war eine Marke, welche die Höhe bezeichnete wo die Chlormethyllösung jedes Mal bei Beginn der Tropfenzählung stand. Zur Prüfung der Genauigkeit dieses Verfahrens wurde eine bestimmte Anzahl, 2 bis 10 Tropfen, 11 mal in einem Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel genau gewogen; das Mittel war für 1 Tropfen $0{\cdot}01806 \begin{matrix} +\,0{\cdot}00030 \\ -\,0{\cdot}00031 \end{matrix}$ g; 1 ccm zählt 73·2 Tropfen.

Wird 1 Tropfen der am meisten verdünnten der oben genannten Lösungen zu genau 15 ccm der Säurelösung gesetzt, so resultiert eine Lösung, in welcher ich die Konzentration des Chlormethyls mit 1 bezeichnet, also (s. S. 390) $Q = 1$; ist weiter v die Anzahl Liter der Lösung, welche 1 g-Mol. Chlormethyl hält, so ist für $Q = 1$ $v = 4632$ Liter. In den Versuchen sind Konzentrationen von $Q = 1$ bis $Q = 24$ (ausnahmsweise $Q = 30$) benutzt; für grössere Konzentrationen als $Q = 6$ wurde die konzentriertere Lösung des Chlormethyls benutzt.

In einigen Versuchen ist nun Q mit der Zeit variiert, in anderen konstant gehalten. Im ersten Falle geschieht die Abmessung am besten dadurch, dass zuerst die am meisten konzentrierte Lösung zubereitet wird und darnach abgemessene Mengen dieser mit abgemessenen Mengen der reinen Säurelösung verdünnt wurden.

Die Genauigkeit der Versuche ist übrigens von der angewandten Zeit und der esterifizierten Säuremenge abhängig und demnach ziemlich verschieden. Im allgemeinen gilt es, dass eine regelmässige Ab- oder Zunahme des konstant zu bleibenden Ausdruckes darauf deutet, dass entweder die theoretischen Voraussetzungen oder die früher (S. 388) genannten Bedingungen nicht erfüllt sind, während man annehmen muss, dass dies der Fall ist, wenn der Ausdruck unregelmässig um einen Mittelwert schwankt, ohne sich zu viel davon zu entfernen.

Experimentelle Daten.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

T die Temperatur des Versuches;

V die Konzentration der Säure in Methylalkohol (Anzahl Liter von Alkohol, in welcher 1 g-Äquiv. der Säure gelöst ist);

t die Dauer des Versuches in Minuten;

Q die Konzentration des Chlormethyls;

P die verbrauchte Anzahl ccm des Barytwassers oder Natronlauge zum Inhalt der Pipette vor dem Versuche;

$P-x$ dieselbe nach der Zeit t.

Während $P-x$ stets die direkte Beobachtung wiedergiebt, ist bei der indirekten Esterbildung P von der Beobachtung und dem zugesetzten Volumen der Chlormethyllösung berechnet.

In der letzten oder vorletzten Kolumne der Tabelle ist $\frac{1}{t}\log_e\frac{P}{P-x}$ oder bei der indirekten Esterbildung $\frac{t}{Qt}\log_e\frac{P}{P-x}$ aufgezeichnet. Um zu viele Dezimalen zu vermeiden, sind beide Grössen mit 10^3 multipliziert; weiter sind nach der Genauigkeit der Versuche 1, 2 oder bisweilen 3 Dezimalen berechnet. Das Mittel ist nicht für solche Versuchsreihen berechnet, in welchen die Werte stetig abnehmen.

Einbasische Säuren.

Ameisensäure. Die Säure wurde durch partielles Ausfrieren entwässert, bis die Wägungstitrierung das Äquivalentgewicht 46·03 gab.

Durch direkte Esterbildung wurde gefunden:

$T = 100^\circ$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
5	7	30·35	25·55	24·6
	16		20·6	24·2
	22		17·9	24·0
	30		14·8	23·8
	38		13·1	22·1
10	5	34·4	30·8	22·1
	16		25·75	18·1
	*28		21·3	17·1
	36		19·2	16·3
	46		17·0	15·3

$T = 66^\circ$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
5	20	29·6	24·6	9·3
	37		21·2	9·0
	53		19·0	8·4
	77		16·3	7·8
10	15	32·45	29·7	5·9
	33		27·15	5·4
	53		25·85	4·3
	70		24·1	4·3

Die Geschwindigkeit ist relativ gross; aber die Zahlen der letzten Kolumne bleiben nicht konstant, sondern nehmen stetig ab.

Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung könnte auf verschiedenem Wege gesucht werden. Erstens bleibt der wahre Geschwindigkeitskoëffizient bei steigender Verdünnung wahrscheinlich nicht unverändert, sondern nimmt etwas ab, doch nicht so viel, dass allein dadurch die Abnahme der Werte w innerhalb jeder Versuchsreihe erklärt werden kann. Zweitens war es möglich, dass die Voraussetzung, die bei der Berechnung von a und b in der Reaktionsgleichung (siehe S. 388) gemacht ist, dass $k' : k = 1 : 4$, nicht für Ameisensäure zutrifft. Ich habe daher das Verhältnis experimentell bestimmt — was für diese Säure nicht früher geschehen ist — indem äquivalente Mengen von Ameisensäure und Methylalkohol längere Zeit in den gewöhnlichen zugeschmolzenen Kolben zu 100° erhitzt wurden. Nach dem Verlauf von 4, 8 und 12 Stunden wurde der Inhalt mehrerer Kolben durch genaue Abwägung und Titrieren mit Barytwasser $\left(\text{ca.} \frac{1}{13} - \text{normal}\right)$ untersucht. Gefunden wurde:

nach 4 Stunden 67·70 } 67·66 % der Säure esterifiziert
67·62 }

nach 8 Stunden 68·44, 68·72 } 68·58 % der Säure esterifiziert

„ 12 „ 68·54, 68·62, 68·64 } 68·60 % „ „ „

Demnach wird $\frac{k'}{k} = \left(\frac{314}{686}\right)^2 = 4{\cdot}77$. Wird nun in der Gleichung p

gesetzt
$$\frac{k-k'}{k} = c,$$

so wird
$$b = \frac{c}{2}\left(n + 1 - \sqrt{n^2 + 2n + 1 - \frac{4}{c}\,n}\right),$$

was für $n = \begin{cases}124\\248\end{cases}$ giebt:
$$b = 0{\cdot}999.$$

Die höhere Grenze der Esterbildung macht es dann nicht weniger zulässig $\frac{x}{b} = x$ zu setzen.

Schliesslich konnte die Ursache der Anomalie in der Flüchtigkeit der Ameisensäure gesucht werden, indem der schädliche Dampfraum nicht ganz vermieden ist; vielleicht ist dies auch die Ursache dazu, dass oben eine etwas höhere Grenze der Esterbildung gefunden ist. So geht die direkte Esterifizierung für Essigsäure z. B. viel schneller, wenn die Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gekocht wird.

Die bei den Versuchen zuerst gefundenen Zahlen für die Geschwindigkeitskonstante sind demnach nur als sehr unvollkommen annähernde Minimumwerte zu bezeichnen.

Essigsäure. 7 kg käuflicher Eisessig wurde gefroren und die gefrorene Menge in einem kalten Raume zum Abtröpfeln hingestellt. Von diesen wurden ca. 500 g mehreremal partiell gefroren; es resultierten ca. 100 g, für welche die Äquivalentgewichtsbestimmung 59·95 gab.

Durch direkte Esterbildung wurde gefunden:

$T = 100^\circ$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
10	91	42·15	41·2	0·25
	176		40·5	0·23
	250		39·8	0·23
	266		39·7	0·23
	267		39·7	0·23
	334		39·3	0·21

Die Übereinstimmung zwischen den Zahlen der letzten Kolumne ist wohl zufällig besser, als die Genauigkeit der Versuche bei der geringen Geschwindigkeit erwarten liess; doch kann den Zahlen nicht allzu grosse Zuverlässigkeit beigemessen werden.

Dagegen hat die indirekte Esterbildung sich hier als sehr brauchbar erwiesen, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht:

$T = 100^0$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	6	5·5	26·45	12·3	139·21	23·20	23·5
	5	13·5	26·47	5·2	120·68	24·14	
	4	18·5	26·50	4·7	93·47	23·37	
	3	21	26·53	6·2	69·22	23·07	
	2	31	26·55	6·1	47·49	23·15	
5	5	22	39·5	3·0	117·17	23·43	23·3
	4	30	39·6	2·3	94·87	23·72	
	3	39	39·65	2·5	70·87	23·62	
	2	49	39·7	4·3	45·36	22·68	
	1	59	39·8	10·3	22·91	22·91	
5	2	11	26·55	15·75	47·47	23·74	23·0
		19		11·0	46·38	23·19	
		27		7·4	47·32	23·66	
		35		5·5	44·98	22·49	
		43		4·0	44·02	22·01	
10	5	5	34·45	17·55	134·89	26·98	26·6
	4	10	34·48	11·95	105·96	26·49	
	3	15	34·52	8·8	80·40	26·80	
	2	25	34·55	9·3	52·50	26·25	
10	2	6·5	34·55	24·55	52·57	26·28	26·4
		13		17·3	53·21	26·61	
		20		11·8	53·02	26·51	
		29		7·55	52·44	26·22	
10	1	7·5	34·6	28·5	26·47	26·47	26·4
		14·5		23·7	26·09	26·09	
		34		14·0	26·61	26·61	
		47		10·0	26·41	26·41	

$T = 66^0$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	5	15	31·18	16·0	44·48	8·90	9·0
	4	25	31·20	12·2	37·56	9·39	
	3	34	31·22	12·45	27·04	9·01	
	2	46	31·25	14·15	17·22	8·61	
10	5	10	42·0	26·9	44·56	8·91	8·9
	4	18	42·04	22·2	35·48	8·87	
	3	27	42·08	21·05	25·66	8·55	
	2	34	42·12	22·45	18·51	9·25	

Man sieht, dass die Zahlen der vorletzten Kolumne für eine bestimmte Konzentration und Temperatur um einen Mittelwert schwankt. ohne mehr von diesem abzuweichen, als die unvermeidlichen Versuchsfehler verursachen. Weiter ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit mit der Verdünnung etwas zunimmt. Schliesslich erlauben die Bestimmungen das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bei 66 und bei 100° zu berechnen.

Wenn man annehmen dürfte, dass das Mittel der Bestimmungen bei der direkten Esterbildung, oder $K = 10^{-3} \times 0{\cdot}23$, hinlänglich genau wäre, könnte man das Verhältnis zwischen den Konstanten bei der indirekten und direkten Esterbildung oder die Beschleunigung beim Zusatz von Chlormethyl berechnen. Für $Q = 1$ ($V = 10$) wird demnach das erwähnte Verhältnis ca. 115, eine Zahl, die nur als eine ungefähre betrachtet werden muss.

Propionsäure. Bei der Rektifikation wurde das bei konstanter Temperatur (138·0° bei 757·0 mm) übergegangene für sich gesammelt; die Äquivalentgewichtsbestimmung gab 73·98.

Erstens wurde die direkte Esterbildung versucht. 10 Bestimmungen gaben für $\frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$ Werte, die unregelmässig aber recht beträchtlich um das Mittel $10^{-3} \times 0{\cdot}19$ schwankten; die Genauigkeit dieser Zahl ist daher nur gering.

Dagegen gab die indirekte Esterbildung auch hier sehr befriedigende Resultate. Gefunden wurde:

$T = 100°$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	5	7·5	33·76	16·5	95·42	19·08	18·8
	4	14·5	33·79	11·4	74·94	18·74	
	3	24	33·80	8·9	55·60	18·53	
	2	31	33·84	10·4	38·06	19·03	
5	2	8	25·85	19·2	37·18	18·59	18·5
		16		14·1	37·91	18·96	
		25		10·1	37·81	18·90	
		31		8·3	36·64	18·32	
		52		5·9	35·19	17·60	
10	6	6	33·73	15·65	128·53	21·42	21·6
	5	13	33·76	8·2	108·86	21·77	
	4	21	33·80	5·35	87·78	21·95	
	3	29	33·82	5·2	64·57	21·52	
	2	35	33·85	7·5	43·06	21·53	

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
10	2	8·5	33·35	22·9	44·22	22·11	21·5
		16·5		16·3	43·39	21·70	
		25·5		10·9	43·86	21·93	
		34		7·9	42·36	21·18	
		41·5		5·5	43·43	21·72	
				$T = 66°$.			
5	5	15	31·37	18·6	34·84	6·97	6·7
	4	25	31·4	16·0	27·42	6·86	
	3	38	31·42	15·0	21·09	7·23	
	2	52	31·45	16·8	13·81	6·96	
10	5	15	33·27	18·4	39·49	7·90	7·7
	4	24	33·30	16·35	29·64	7·41	
	3	32·5	33·33	15·9	22·77	7·59	
	2	47	33·35	15·8	15·89	7·95	

Mit Ausnahme der zweiten Versuchsreihe ($V = 5$, $Q = 2$), wo die Konstante ein wenig abnimmt, ist für gleiche Temperatur und Konzentration gute Übereinstimmung zwischen den Zahlen der vorletzten Kolumne vorhanden; wie bei der Essigsäure nimmt die Geschwindigkeit mit der Verdünnung etwas zu.

Buttersäure. Die Säure war aus normalem Äthylbutyrat dargestellt. Sie ging fast vollständig bei 163° über und zeigte das Äquivalentgewicht 87·97.

Bei indirekter Esterbildung wurde gefunden:

$T = 100°$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	5	10	30·78	16·8	60·55	12·11	11·76
	4	18	30·80	13·3	46·65	11·66	
	3	28	30·82	11·5	35·21	11·74	
	2	42	30·85	11·55	23·39	11·70	
	1	49	30·90	17·5	11·60	11·60	
5	2	11	34·4	26·7	23·04	11·52	11·55
		21		21·1	23·28	11·64	
		30		16·9	23·69	11·85	
		40		13·7	23·02	11·51	
		50		11·2	22·44	11·22	
10	6	9	34·33	17·95	72·05	12·01	11·63
	5	19	34·36	11·25	58·77	11·75	
	4	28	34·40	9·7	45·21	11·30	
	3	38	34·42	8·9	35·60	11·87	
	2	49	34·44	11·5	22·39	11·20	
		11		26·6	23·48	11·74	
		20		21·45	23·67	11·84	
		29		17·8	22·76	11·38	
		39		14·0	23·08	11·54	

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
			$T = 66°$.				
5	5	10	30·78	24·65	22·20	4·44	4·5
	4	21	30·80	20·7	19·16	4·79	
	3	31	30·82	20·6	12·98	4·33	
	2	37	30·85	21·9	9·14	4·57	
10	5	10	34·36	27·6	21·91	4·38	4·2
	4	19	34·40	25·1	16·98	4·25	
	3	25	34·42	25·4	12·15	4·05	
	2	31	34·44	26·5	8·45	4·23	

Auch hier ist gute Übereinstimmung vorhanden. Im Gegensatz zu den zwei vorhergehenden Säuren ist kein Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten bei den verschiedenen Konzentrationen.

Isobuttersäure. Von dieser Säure wurde bei der Rektifikation für sich gesammelt, was bei 154—156° überging; der grösste Teil dieses ging wieder bei 155° (760·5 mm) unverändert über. Die Äquivalentgewichtsbestimmung gab 87·87; wiederholte Rektifikation brachte keine Veränderung hervor.

Die Resultate der indirekten Esterbildung waren die folgenden:

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
			$T = 100°$.				
5	5	7	31·23	23·7	39·41	7·88	7·7
	4	15	31·25	19·7	30·76	7·69	
	3	27	31·27	17·0	22·51	7·52	
	2	36	31·30	18·0	15·37	7·69	
	1	47	31·35	22·0	7·54	7·54	
5	2	10·5	25·75	21·8	15·86	7·93	
		20·5		18·7	15·61	7·86	
		30		16·2	15·45	7·73	
		43		13·6	14·86	7·43	
		52		12·0	14·68	7·34	
10	6	9	32·64	19·3	58·38	9·73	9·7
	5	10	32·67	20·1	48·56	9·71	
	4	19	32·70	15·5	39·29	9·82	
	3	28	32·73	14·5	29·07	9·69	
	2	39	32·75	15·3	19·51	9·76	
10	1·8[1]	15	32·75	25·3	17·21	9·56	9·5
		27		20·7	17·00	9·44	
		34		18·0	17·60	9·78	
		43		15·6	16·86	9·36	

[1]) 9 Tropfen Chlormethyllösung zu 75 ccm Säurelösung gesetzt.

V	Q	t	P	P—x	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 . \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
			$T = 66°$.				
5	5	11	30·27	25·35	16·12	3·22	3·1
	4	21	30·3	23·7	11·70	2·93	
	3	34	30·32	22·3	9·04	3·01	
	2	50	30·36	21·95	6·48	3·24	
10	5	11	32·67	26·85	17·84	3·57	3·4
	4	21	32·70	25·0	12·79	3·20	
	3	29	32·73	25·0	9·29	3·10	
	2	46	32·75	23·7	7·03	3·52	

Valeriansäure. Die Säure wurde mehrmals rektifiziert; schliesslich wurde ein Produkt erhalten, das bei 184° (758 mm) unverändert überging und das Äquivalentgewicht 101·97 gab. Durch indirekte Esterbildung wurde gefunden:

V	Q	t	P	P—x	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 . \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
			$T = 100°$.				
5	5	8	32·12	27·8	18·06	3·61	3·6
	4	16	32·14	25·4	14·71	3·68	
	3	28	32·16	23·6	11·05	3·68	
	2	40	32·20	23·85	7·51	3·75	
	1	54	32·25	26·9	3·36	3·36	
5	2	10	27·15	25·25	7·26	3·63	3·6
		21		23·3	7·28	3·64	
		31		21·7	7·23	3·62	
		44		19·9	7·06	3·53	
		54		18·7	6·70	3·35	
10	6	10	32·64	25·4	24·73	4·12	4·2
	5	18	32·67	22·4	20·97	4·19	
	4	28	32·70	20·4	16·85	4·21	
	3	38	32·73	20·1	12·83	4·28	
	2	48	32·75	22·3	8·01	4·01	
10	2·8	10	32·73	29·1	11·76	4·20	4·2
		20		25·85	11·80	4·21	
		30		22·9	11·91	4·25	
		40		20·2	11·49	4·10	
			$T = 66°$.				
10	6	14	32·64	29·6	6·98	1·16	1·2
	5	29	32·67	27·2	6·32	1·26	
	4	44	32·70	26·4	4·86	1·22	
	3	58	32·73	26·95	3·35	1·12	
10	5	15	31·03	28·1	6·61	1·32	1·4
	4	30	31·05	26·2	5·65	1·41	
	3	45	31·08	25·85	4·10	1·37	
	2	60	31·1	26·4	2·73	1·37	

Glykolsäure. Die vollständige Entwässerung dieser Säure wird am besten durch Liegen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure erreicht. Nach dem Verlauf von 4—5 Wochen war der Gewichtsverlust in zweimal vierundzwanzig Stunden sehr gering; das Äquivalentgewicht wurde (beim Kochen mit Wasser zu vollständiger Lösung) ein wenig niedriger als 76 gefunden, was die Bildung einer geringen Menge von Anhydrid zur Ursache hat. Dieses ist in Methylalkohol unlöslich und kann durch schnelles Filtrieren einer konzentrierten Lösung, die nachher nach Wunsch verdünnt wird, entfernt werden.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit wurde die direkte Esterbildung benutzt; gefunden wurde:

$T = 100^0$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot \log_e \frac{P}{P-x}$
5	15	28·2	27·15	2·53
	45		25·1	2·59
	75		23·5	2·43
	107		22·0	2·32
	129		21·1	2·25
10	15	24·6	24·2	1·09
	59		23·1	1·07
	114		21·8	1·06
	132		21·4	1·06
	152		21·0	1·04

Man sieht, dass für jede Versuchsreihe die „Konstante“ mit fortschreitender Esterbildung etwas abnimmt; man sieht aber zugleich, dass die Geschwindigkeit mit der Verdünnung stark abnimmt, was unzweifelhaft eine wesentliche Ursache des erstgenannten Abnehmens ist.

Benzoësäure. Für diese Säure, wie für die drei folgenden der aromatischen Gruppe, ist die Geschwindigkeit bei der direkten Esterbildung so gering, dass die Erwärmung zu 100° in methylalkoholischer Lösung in mehreren Stunden gar keine merkbare Veränderung der Titer hervorbringt. Wird aber Chlormethyl zugesetzt, so erhält die Geschwindigkeit eine messbare Grösse, doch müssen hier grössere Konzentrationen von Chlormethyl und längere Zeit angewandt werden.

Die Benzoësäure war synthetisch dargestellt, durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Versuche gaben:

$T = 100^\circ$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	15	31	30·38	26·4	4·530	0·302	0·30
	12	46	30·4	25·8	3·567	0·297	
	9	61	30·42	25·9	2·637	0 293	
	6	81	30·45	26·2	1·856	0·309	
	3	101	30·5	27·85	0·900	0·300	
5	15	30	25·7	22·4	4·581	0·305	
		45		21·0	4·488	0·299	
		60		19·8	4·347	0·290	
		76		18·85	4·121	0·275	
		90		18·0	3·957	0·264	
10	24	27	32·1	26·65	6·892	0·287	0·28
	21	47	32·11	24·3	5·930	0·282	
	18	67	32·14	23·0	4·994	0·278	
	15	95	32·17	21·7	4·145	0·276	
	12	114	32·2	21·8	3·422	0·285	
10	15	19	32·17	29·7	4·204	0·280	0·28
		40		27·0	4·370	0·291	
		60		24·9	4·269	0·285	
		79		23·3	4·086	0·272	

Um den Einfluss der Konstitution zu prüfen, wurde Para- und Orthotoluylsäure untersucht. Nach Umkrystallisieren der Präparate (von Kahlbaum) wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Sie waren:

für *p*-Toluylsäure 174°

für *o*-Toluylsäure 102—103°.

Die Versuche über die Esterbildung gaben die folgenden Resultate:

Para-Toluylsäure.

$T = 100^\circ$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	24	31	29·10	24·1	6·081	0·253	0·25
	21	57	29·13	21·6	5·247	0·250	
	18	90	29·15	19·5	4·467	0·248	
	15	120	29·19	19·4	3·405	0·227	
5	15	34	25·0	21·9	3·894	0·260	0·24
		63		19·5	3·944	0·263	
		83		18·4	3·697	0·242	
		99		17·7	3·489	0·233	
		115		17·0	3·354	0·224	
10	24	26	31·7	27·15	5·960	0·249	0·24
	21	60	31·73	23·3	5·147	0·245	
	18	90	31·75	21·7	4·229	0·235	
	15	120	31·78	21·0	3·334	0·230	
	12	139	31·80	21·4	2·850	0·238	

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
10	12	30	31·80	28·9	3·187	0·266	0·26
		60		26·1	3·292	0·274	
		90		24·3	2·989	0·249	
		110		22·9	2·885	0·249	

Ortho-Toluylsäure.

$T = 100°$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	24	25	30·2	28·5	2·318	0·097	0·095
	18	65	30·24	27·0	1·744	0·095	
	15	90	30·28	26·6	1·441	0·096	
	12	114	30·3	26·7	1·110	0·093	
10	24	29	33·82	32·2	1·692	0·071	0·075
	21	66	33·86	30.4	1·634	0·078	
	18	95	33·90	29·75	1·375	0·076	
	15	125	33·95	29·4	1·133	0·076	
	12	158	34·0	29·55	0·888	0·076	
10	18	45	33·90	32·0	1·282	0·071	0·072
		90		29·9	1·395	0·077	
		135		28·5	1·285	0·071	
		179		27·1	1·251	0·070	

Demnach ist die Geschwindigkeitskonstante der Parasäure c dreimal so gross wie die der Orthosäure. Für die letzte nimmt sie mit steigender Verdünnung etwas ab, für die erste ändert sie sich nicht wesentlich mit der Konzentration.

Salicylsäure. Diese Säure hat von allen näher untersuchten die kleinste Geschwindigkeitskonstante; die der Essigsäure ist 17 bis 1800 mal so gross. Nichtsdestoweniger lässt sie sich bei der indirekten Esterbildung so bestimmen, dass der Fehler kaum einigen Einheiten in der dritten Dezimale des Ausdruckes $10^3 \times \frac{1}{Qt} \cdot \log_e \frac{P}{P-x}$ übergeht, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

$T = 100°$.

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \log_e \frac{P}{P-x}$	Mittel
5	30	60	30·34	29·6	0·412	0·014	0·016
	24	164	30·40	28·5	0·394	0·016	
	18	202	30·45	28·7	0·293	0·016	
	12	248	30·50	28·95	0·204	0·017	
	6	308	30·55	29·6	0·103	0·017	
10	24	72	32·53	31·8	0·315	0·013	0·015
	18	159	32·60	31·1	0·296	0·016	
	15	268	32·7	30·55	0·254	0·017	
	12	337	32·75	30·7	0·183	0·015	
10	21	90	32·56	31·6	0·323	0·015	0·014
		152		31·1	0·302	0·014	
		214		30·7	0·275	0·013	
		247·5		30·3	0·302	0·014	

Die Mittelzahl der drei Versuchsreihen ist $0·015 \pm 0·002$.

Mehrbasische Säuren.

Für diese Säuren sind die Geschwindigkeiten durchgehends grösser, als für die untersuchten einbasischen, mit Ausnahme von Ameisensäure und Glykolsäure. Sie lassen sich daher durch direkte Esterbildung untersuchen. Aber nur in einzelnen Fällen sind befriedigende Resultate erhalten, meistens nimmt die „Konstante“ mit fortschreitender Esterbildung ab, was vielleicht eben die Polybasicität der Säuren zur Ursache hat (siehe S. 389).

Oxalsäure. Die vollständig entwässerte Säure wurde durch Titrieren mit Kaliumpermanganat geprüft, wobei sich das Äquivalentgewicht zu 45·03 ergab. Die direkte Esterbildung gab:

$T = 100^0$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
5	10	24·4	18·8	26·2
	19		16·2	21·7
	26		14·6	19·8
	33		13·9	17·1
10	7	33·7	28·7	21·9
	17		23·6	21·0
	27		20·5	18·4
	37·5		18·1	16·6
	47		17·2	14·3
		$T = 66^0$.		
5	30	24·45	18·8	7·1
	54		17·3	6·4
	82		16·0	5·2

Die Versuche weisen eine relativ grosse Geschwindigkeit aus; aber wie bei der Ameisensäure ist keine nur einigermassen genaue Bestimmung möglich.

Malonsäure wurde bei 100° getrocknet. Die Titrierung gab für 1 Äquivalent 51·94. Gefunden wurde:

$T = 100^0$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
5	30	32·5	29·0	3·80
	60		26·6	3·34
	90		24·55	3·18
	138		22·65	2·82
10	32	33·8	28·9	4·87
	78		24·0	4·39
	90		23·2	4·18
	122		21·0	3·90
	138		20·1	3·77

V	t	P	$P-x$	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
		$T = 66°$.		
5	30	39·4	38·3	0·94
	64		37·5	0·77
	97		36·0	0·68

Auch hier nehmen die Zahlen der letzten Kolumne beträchtlich ab.

Bernsteinsäure gab:

V	t	P	$P-x$	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
		$T = 100°$.		
5	62	38·1	37.4	0·30
	122		36·75	0·30
	203		36·3	0·24
	256		35·75	0·25
	316		35·5	0·23
10	62	33·45	32·95	0·24
	119		32·55	0·23
	179		32·05	0·24
	237		31·65	0·23

Die geringe Geschwindigkeit erlaubt keine grosse Genauigkeit; doch wird die Konstante von 0·3 für $V = 5$ und 0·24 für $V = 10$ nicht sehr viel abweichen.

Äpfelsäure. Die Umbildung bei Erwärmung dieser Säure zu Fumarsäure (und weiter zu Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid) soll nach dem, was in der Regel angegeben wird, bei 130° stattfinden; nach meiner Erfahrung hat sie aber schon bei 100° begonnen. Die Säure wurde daher bei einer Temperatur getrocknet, die 80° nicht überstieg. Eine ganz vollständige Entwässerung gelang nicht, indem das Äquivalentgewicht zu 67·91 (berechnet 67·0) gefunden wurde. Die direkte Esterbildung ergab:

V	t	P	$P-x$	$10^3 . \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
		$T = 100°$.		
5	45	38·9	37·2	0·99
	90		35·6	0·99
	138		34·2	0·93
	180		32·9	0·93
	220		31·9	0·90
10	47	37·3	31·95	1·13
	96		30·7	0.97
	131		29·9	0·91
	162		29·2	0·89
	190		28·75	0·84

Die Geschwindigkeitskonstante wird demnach von 1·0 nicht sehr verschieden sein.

Weinsäure ist bei drei verschiedenen Konzentrationen untersucht:

$T = 100^0$:

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$	$P-\frac{x}{b}$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-\frac{x}{b}}$
2	84	26·6	22·2	2·15	22·18	2·16
	144		19.6	2·12	19·56	2·135
	205		17·2	2·13	17·15	2·14
	240		16·0	2·12	15·95	2·13
	325		13·4	2·11	13·33	2·13
5	60	66·9	61·9	1·295		
	117		57·6	1·28		
	146		55·9	1·23		
	168		54·7	1·20		
	203		52·15	1·23		
10	71	18·8	17·9	0·69		
	130		17·3	0·64		
	185		16·7	0·64		
	246		16·2	0·61		
	310		15·65	0·61		

Für $V = 2$ ist $n =$ ca. 50, was weiter (siehe S. 387) $b = 0{\cdot}995$ giebt. In der letzten Kolumne sind für $V = 2$ die Werte von $\frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P - \frac{x}{b}}$ berechnet; sie weichen von den Werten der Ausdrücke, in welchen $b = 1$ gesetzt ist, nur sehr wenig ab.

Innerhalb jeder Versuchsreihe bleiben die Zahlen der fünften Kolumne annähernd konstant, doch nehmen sie stetig ein wenig ab; man sieht aber zugleich, dass die Geschwindigkeit beträchtlich mit steigender Verdünnung abnimmt.

Traubensäure wurde durch Erwärmung bei 100° entwässert; gefunden: 1 Äquiv. = 74·04. Die Esterbildung gab:

$T = 100^0$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
5	30	37·85	36·35	1·35
	69		34·5	1·34
	106		32·9	1·32
	161		31·2	1·21
	212		29·6	1·16
10	30	30·6	29·7	1·00
	60		28·85	0·98
	99		28·2	0·83
	126		27·45	0·86
	139		27·2	0·85

Für $V = 5$ ist die Geschwindigkeitskonstante kaum von der der Weinsäure wesentlich verschieden.

Citronensäure. Schon bei 120—125°, noch mehr bei 150° färbt sich diese Säure gelb bis braun. Die Entwässerung kann aber bei 100—105° erreicht werden; gefunden: 1 Äquiv. = 64·07 (Rechnung 64·0). Die Esterbildung gab:

$T = 100°$.

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \log_e \frac{P}{P-x}$
5	30	26·95	26·3	0·81
	90		25·5	0·62
	133		25·15	0·52
	184		24·7	0·47
	253		23·5	0·52
10	30	33·2	32·75	0·45
	71		32·15	0·45
	146		31·0	0·45
	278		29·5	0·43
	324		29·05	0·41

Der Ausdruck der letzten Kolumne nimmt anfangs ab, bleibt aber für $V = 10$ einigermassen konstant.

Resultate.

Die Brauchbarkeit der zwei angewandten Methoden ist nach dem vorhergehenden sehr verschieden; während die direkte Esterbildung nur in einigen Fällen brauchbare Resultate giebt, hat die indirekte Esterbildung für alle die nach dieser Methode untersuchten Säuren sich als wohl anwendbar erwiesen. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass sie sich auch für andere schwache einbasische Säuren und für andere Alkohole als Methylalkohol in Anwendung bringen lässt.

Vergleich der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten der Säuren. Die Mittelzahlen oder wahrscheinlichsten Zahlen der experimentellen Bestimmungen sind in den folgenden Tabellen aufgezeichnet. Die unsicheren Zahlen sind in eine Parenthese gesetzt.

Es zeigt sich für die untersuchten Säuren ein ausgeprägter Unterschied in der Geschwindigkeit bei der Esterbildung, noch weit grösser als in der Reaktionsfähigkeit in wässriger Lösung; mit dieser verläuft sie in der Reihe der Säuren auch nicht parallel. Zum Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei der direkten und der indirekten Esterbildung ist leider nur die eine Säure, Essigsäure, vorhanden, und die Genauigkeit der nach der direkten Methode gefundenen Zahl verdient

nicht allzu grosses Vertrauen. Wird das Verhältnis für $Q = 1$ zu 115 gesetzt (siehe S. 398) und multipliziert man mit dieser Zahl die oben für die direkte Methode angegebenen Zahlen, so wird es ersichtlich, welche enormen Unterschiede zwischen den stärksten und schwächsten Säuren vorhanden sind. Und ohne Zweifel giebt es Säuren, die sich schneller als Ameisensäure esterifizieren (die Halogenwasserstoffsäuren z. B.) und andere, für welche die Geschwindigkeit unter der der Salicylsäure bleibt (Pikrinsäure, Gallussäure).

Direkte Esterbildung.

$$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot \log_e \frac{P}{P-x}.$$

	$T = 100^\circ$	
	$V = 5$	$V = 10$
(Ameisensäure	> 25	> 22)
Essigsäure		0·23
Glykolsäure	2·6	1·1
(Oxaläure	> 26	> 22)
(Malonsäure	> 3·8	> 4·9)
Bernsteinsäure	0·3	> 0·24
Äpfelsäure	1	1
Weinsäure	1·3	0·7
Traubensäure	1·3	(1·0?)
Citronensäure	(> 0·8?)	0·5

Indirekte Esterbildung.

$$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot \log_e \frac{P}{P-x}.$$

	$T = 100^\circ$		$T = 100^\circ$	
	$V = 5$	$V = 10$	$V = 5$	$V = 10$
Essigsäure	23·3	26·5	9·0	8·9
Propionsäure	18·7	21·6	6·7	7·7
Buttersäure	11·7	11·6	4·5	4·2
Isobuttersäure	7·7	9·6	3·1	3·4
Valeriansäure	3·6	4·2	1·2	1·4
Benzoësäure	0·30	0·28		
Para-Toluylsäure	0·25	0·25		
Ortho-Toluylsäure	0·095	0·075		
Salicylsäure	0·016	0·015		

Die Zahl für den Geschwindigkeitskoëffizienten ist demnach eine für die einzelne Säure sehr charakteristische Konstante.

Der Einfluss der Konstitution auf die Geschwindigkeit lässt auch dieses erkennen. So ist die Konstante für Isobuttersäure

nur ca. $^3/_4$ so gross wie die für die normale Säure, für *o*-Toluylsäure ca. $^1/_3$ der für *p*-Toluylsäure. Dagegen ist sie für Weinsäure und Traubensäure wesentlich dieselbe, was auch mit der Reaktionsfähigkeit in wässeriger Lösung der Fall ist. In homologen Reihen steigt (wie in wässeriger Lösung) die Geschwindigkeit mit dem Molekulargewicht; übrigens sind hier keine allgemeinen Beziehungen zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen.

Der Einfluss der Konzentration auf die Geschwindigkeit ist sehr verschieden, indem sie für einige Säuren (Glykolsäure, Weinsäure) stark, für andere (Benzoësäure, *o*-Toluylsäure, Bernsteinsäure, Traubensäure, Ameisensäure (?), Oxalsäure (?)) in geringem Masse mit der Verdünnung abnimmt; weiter ist für andere die Konzentration ohne wesentlichen Einfluss (Buttersäure, *p*-Toluylsäure, Salicylsäure, Äpfelsäure), und schliesslich nimmt für einige Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure) die Geschwindigkeit mit der Verdünnung etwas zu.

Der Einfluss der Temperatur geht dagegen für alle Säuren in derselben Richtung, indem die Geschwindigkeit ohne Ausnahme mit der Temperatur wächst. Vergleicht man für die Fettsäuren das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bei 100° und bei 66°, dann stellt sich das folgende heraus:

	$k\,100^\circ : k\,66^\circ$	
	$v = 5$	$v = 10$
Ameisensäure	2·68	3·57
Essigsäure	2·59	2·98
Propionsäure	2·81	2·81
Buttersäure	2·60	2·71
Isobuttersäure	2·50	2·83
Valeriansäure	3·00	3·00

Mit Ausnahme der Ameisensäure, für welche die Zahlen unsicher sind, variiert das Verhältnis nur zwischen 2·5 und 3·0. Es scheint mir darauf hinzudeuten, dass die Ursache des Einflusses von der Temperatur nicht so sehr in der Säure als in einer Veränderung der molekularen Beschaffenheit vom Methylalkohol bei den verschiedenen Temperaturen gesucht werden muss. Dass der flüssige Methylalkohol, wie auch andere Alkohole, bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich aus Molekularkomplexen besteht, geht aus mehreren Untersuchungen hervor, und sehr wahrscheinlich ändert sich dieses mit der Temperatur.

Eine Untersuchung dies betreffend, wie auch weiter über das Verhalten der Säuren in alkoholischen Lösungen beabsichtige ich später zu unternehmen.

Kopenhagen, Dezember 1894.

Über die Menge und die Natur des sogen. Ozons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet.

Von

J. H. van't Hoff.

(Mit zwei Figuren im Text.)

Das Hauptergebnis, wozu Herr Ewan in seiner bei mir abgefassten Abhandlung über Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphor, Schwefel und Aldehyd gelangte, ist wohl die Thatsache, dass, nachdem die Oxydation anfängt (unterhalb der geheimnisvollen Druckgrenze von Sauerstoff, wodurch sie gehemmt wird), ihre Geschwindigkeit sehr nahe der Quadratwurzel des Sauerstoffdrucks proportional ist. Diese Beziehung hat den Gedanken nahegelegt, dass bei diesen langsamen Oxydationen nicht der Sauerstoff als solcher wirksam ist, sondern die äusserst kleine Menge der möglich vorhandenen Spaltstücke, welche, falls es sich um ein Gleichgewicht im folgenden Sinne handelt:

$$O_2 \rightleftarrows 2O,$$

gerade der Quadratwurzel des Sauerstoffdrucks proportional sein würde. In diesem Sinne spricht sich auch Herr Ewan aus.

Nun stellt sich aber die Frage: Gilt es hier Spaltung in Atome oder in Ionen, d. h. resp. positiv und negativ geladene Atome? und offenbar stösst man bei Beantwortung in letzterem Sinne sofort auf die Ozonfrage, jedoch in etwas anderem Sinne wie früher. Nach mehrfach erwähnten Anschauungen könnte der Sauerstoff als Molekül die Hälfte zur langsamen Oxydation abgeben und der Rest Ozonbildung herbeiführen. Nach obiger Proportionalität mit der Quadratwurzel des Drucks ist jedoch die Spaltung nicht Folge der Oxydation, sondern besteht wahrscheinlich schon von vornherein, und gilt es dann entgegengesetzt geladene Spaltstücke, so ist vollkommen begreiflich, dass der oxydationsfähige Körper deren eins bevorzugt, während der Rest dem Sauerstoff eine elektrische Ladung mitteilt, die dann durch eine sekundäre Reaktion, etwa Ozonbildung, Indigoentfärbung u. s. w. zum Ausgleich kommt.

Von allem diesen liegen in der Litteratur Andeutungen vor: die Nebelbildung z. B. bei Phosphoroxydation kommt wesentlich auf Kondensation von Wasserdampf hinaus und zeigt sich auch mit Luft, die, nachdem sie mit Phosphor in Berührung war, vom Ozon durch Jodkalium befreit ist[1]); sie erinnert demnach sehr an die Nebelbildung, die auch Helmholtz[2]) in Wasserdampf unter elektrischem Einfluss beobachtete. Und nachher wird sich zeigen, dass das primäre Produkt im durch Phosphor „erregten" Sauerstoff auch nicht Ozon ist, weil es das Leuchten des Phosphors hemmt, während Ozon dasselbe begünstigt[3]); es könnte deshalb elektrisch geladener Sauerstoff sein.

Um dem Thatbestand möglichst näher zu treten, habe ich in erster Linie die Maximalmenge des Sauerstoffs zu bestimmen gesucht, welche durch sekundäre Reaktion bei derartigen langsamen Oxydationen in Mitwirkung tritt, um dieselbe mit der zur Oxydation verwendeten Menge zu vergleichen. Bestimmungen in diesem Sinne liegen schon vor, aber die Angaben sind äusserst wechselnd, wohl weil es nicht leicht ist, den „erregten" Sauerstoff ganz dem Phosphor zu entziehen und auf anderweitiges, z. B. Indigo zu fixieren und so zu bestimmen. Um die mir in der Litteratur begegneten Extreme zu nennen, verweise ich zunächst auf Schönbein[4]), der wohl bis dahin die grösste Menge erhielt: „Ein halbes Gramm Phosphor entfärbte bei langsamer Oxydation zwischen 45° und 50° unter Schütteln in $1^1/_2$ Literkolben allmählich 245 g Indigolösung, wovon 100 g durch 3 g guten käuflichen Chlorkalk zerstört wurden". Wie Schönbein bemerkt, „lässt sich die absolute Menge des Sauerstoffs aus dem Ergebnis dieses Versuchs nicht ableiten; allein soviel sehen wir denn doch jetzt schon, dass ein kleines Gewicht Phosphor eine verhältnismässig grosse Menge Ozon zu erzeugen vermag". Ganz anders sind die später von Leeds[5]) erhaltenen Resultate bei Untersuchung eines über Phosphor geleiteten Luftstromes; 71·29 g Phosphor ergaben nur 1 g Ozon; bei der vielen in diesem Versuch entstandenen Phosphorsäure 179·21 gegenüber 2·583 phosphoriger Säure ist hier wahrscheinlich Ozon zur weiteren Oxydation verschluckt.

Bei Wiederholung fand auch ich Schönbeins Methode bei weitem ergiebiger und habe mich dann bemüht dieselbe so umzuändern, dass quantitative Ergebnisse erreichbar wurden.

---

[1]) Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff, 1863, **20**, 218.
[2]) Wied. Ann. **32**, 1; auch Meissner, l. c.
[3]) Chappuis, Bull. d. la Soc. chim. **35**, 419.
[4]) Journ. f. pr. Chemie, 1851, 501.
[5]) Ann. d. Chem. und Pharm. 202, 295.

Zwei Versuchsanordnungen schienen sich zu empfehlen.

Erste Versuchsanordnung. Dieselbe war eine indirekte, indem einerseits das durch die Gesamtwirkung von Phosphor und Indigo verschluckte Sauerstoffvolum, andrerseits das vom Phosphor allein aufgenommene bestimmt wurde. Die Differenz ist offenbar die „erregte“ Menge. Zur Ausführung wurde ein Kolben, wie Fig. 1, haltend 519 cc, mit 30 cc Indigolösung und 44·6 mg Phosphor beschickt, nach Ausziehen und Abkühlen im verengten Teil mit der Spitzflamme zugeschmolzen, wobei Temperatur (10°) und Barometerdruck (748·8) verzeichnet. Der Kolben enthielt also auf 0° und 760 umgerechnet $489 \frac{1}{1 + 10\alpha} \frac{748{\cdot}8 - 9{\cdot}1}{760} = 459{\cdot}1$ cc Luft. Nachdem zunächst der Phosphor durch Schütteln oberhalb des Schmelzpunktes verteilt war, wurde tagelang, anfangs kalt, schliesslich auf etwa 50° geschüttelt bis zum völligen Verschwinden des Phosphors. Nach Wägung des Kolbens wurde dann unter Wasser geöffnet und die Gewichtszunahme durch eingedrungenes Wasser bestimmt auf 45·4, während Thermometer und Barometer 11·9° resp. 756·6 zeigten. Der Kolben hielt also auf 0° und 760 umgerechnet $443{\cdot}6 \frac{1}{1 + 11{\cdot}9\alpha} \frac{756{\cdot}6 - 10{\cdot}4}{760} = 417{\cdot}3$ cc Luft.


Fig. 1.

Es haben also die 44·6 mg Phosphor 41·8 cc entsprechend 41·8 . 1·43 = 59·8 mg Sauerstoff aufgenommen, was auf ein atomistisches Verhältnis $P : O_{2 \cdot 6}$ hinweist. Nun fanden Pelletier und Dulong, dass die bei derartigen langsamen Oxydationen gebildete, damals sogenannte phosphatige Säure dem Verhältnis zwischen Phosphor und Sauerstoff resp. $P : O_{2 \cdot 19}$ und $P : O_{2 \cdot 11}$ entspricht, was also wahrscheinlich macht, dass ein Atom Phosphor etwa ein halbes Atom Sauerstoff (2·6 — 2·11) in den „erregten“ Zustand überführt.

Die befolgte Methode hat aber den Übelstand, dass ziemlich grosse Korrektionen (für Temperatur und Druck) nötig sind, dass sie viel Zeit in Anspruch nimmt und dass unsicher ist, ob der Phosphor sich hier zum selben Produkt oxydiert, wie bei Pelletiers und Dulongs Versuch. Ich habe also die direkte Methode vorgezogen um so mehr, als sie ein entsprechendes Resultat anweist.

Zweite Versuchsanordnung. Es kommt hier auf eine Abänderung des ursprünglichen Schönbeinschen Verfahrens an, derart, dass eine quantitative Bestimmung ermöglicht wird. Der Indigo wurde ent-

weder nach Fresenius in Schwefelsäure gelöst oder als indigoschwefelsaures Natron des Handels in sehr verdünntem Zustande angewandt, wo nach Skalweit[1]) der Oxydationswert sich durch Chamäleon ermitteln lässt.

Während der Untersuchung wurden die Bedingungen mehrfach abgeändert, und einige diesbezügliche Einzelheiten seien erwähnt, um zu zeigen, wie schliesslich ein ziemlich konstantes Resultat erhaltbar ist. Hauptsache scheint mir, dass die Phosphormenge eine kleine ist, dass äusserst kräftig geschüttelt wird, und dass die Temperatur möglichst niedrig bleibt. Selbstverständlich liegen hier aus praktischen Gründen Grenzen vor, und ich bin bis zu 9 mg Phosphor gegangen, die bei etwa 40° sechs Stunden mit Indigo geschüttelt wurden, während die allerletzten Phosphorspuren beim Stehen zum verschwinden kamen; mir scheint aber aus nachfolgendem zu erhellen, dass, lange bevor man an dies äusserste gelangt, das Maximum erreicht ist.

1. Ich stelle einen der Anfangsversuche voran, um zu zeigen, wie weit man vom Endwert entfernt bleibt, falls die Phosphormengen etwas gross sind und dadurch das Schütteln nicht genügt, um allen erregten Sauerstoff an das Indigo zu binden.

44·8 mg P entfärben in zwei Stunden 80 cc Indigolösung, nachmalige 10 cc werden nach längerem Schütteln nicht vollkommen mehr entfärbt. 10 cc dieser Indigolösung entsprechen 14·1 cc Chamäleon (0·00987 N.), also $14{\cdot}1 \cdot 8 . 0{\cdot}00987 = 1{\cdot}11$ mg Sauerstoff; die 90 cc würden also 10 mg entsprechen, was auf ein Atomverhältnis $P : O_{0{\cdot}43}$ hinauskommt.

2. Es wurde dann die Phosphormenge auf 21·3 mg zurückgeführt; um leicht über derartige Mengen zu verfügen, wurden dünne Stangen (etwa 1 mm Diameter) durch Aufsaugen von geschmolzenem Phosphor in dickwandiges Glasrohr angefertigt. Die Stangen liessen sich leicht ausnehmen und wurden dann behufs Abmessung eines bestimmten Teils durch ein Stück des betreffenden Glasrohres (Fig. 2) gesteckt, das beiderseits glatt abgeschliffen war, und dann beide Enden des Phosphors mit scharfem Messer gerade an der Glasfläche abgeschnitten.

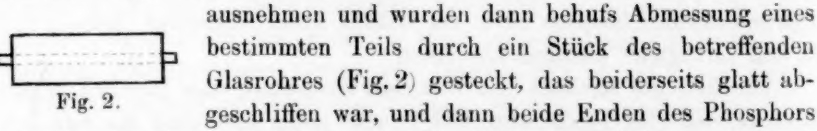


Fig. 2.

Erster Versuch. 60 cc Indigolösung wurden, nach Zusatz von 10 cc Schwefelsäure, bis zum Verschwinden der 21·3 mg P geschüttelt und danach bestimmt, dass die betreffende Indigolösung 79·5 cc Chamäleon erfordert, um dieselbe grüngelbe Farbe zu erlangen. Entspricht somit $79{\cdot}5 . 8 . 0{\cdot}00987 = 6{\cdot}28$ mg Sauerstoff, also $P : O_{0{\cdot}57}$.

[1]) Repert. der analyt. Chemie. 4, 247.

Zweiter Versuch. In derselben Weise wie oben; der Phosphor wird aber allmählich in vier Teilen eingeführt. Die 60 cc werden jetzt so gut wie vollständig entfärbt, d. h. verlieren den Stich ins grüne; entspricht also $6 . 1{\cdot}11 = 6{\cdot}66$ mg Sauerstoff oder $P : O_{0 \cdot 6}$.

Dritter und vierter Versuch. Zur Beurteilung der Wirkung von Schwefelsäurezusatz werden obige Versuche einmal ohne Schwefelsäure, ein andermal mit derselben durchgeführt. Sehr deutlich stellt sich die beschleunigende Wirkung von Schwefelsäure heraus, aber wesentliche Änderung im Resultat wird nicht erreicht.

3. Eine letzte Versuchsreihe wurde dann noch mit besonderer Sorgfalt durchgeführt; statt Indigo in Schwefelsäure wurde indigoschwefelsaures Natron des Handels genommen; es wurde im Dunkeln gearbeitet, um etwaiger Indigo-Oxydation durch das Licht vorzubeugen, und dann noch die langsame Verbrennung des Phosphors in besonderer Weise geleitet. Wie früher wurde zunächst bis zum Schmelzen von Phosphor erhitzt, geschüttelt und so der Phosphor verteilt. Dann aber wurde etwas anders wie früher verfahren, weil sich im Dunkeln zwei verschiedene Verbrennungserscheinungen zeigten; einmal hat man das bekannte Leuchten des Phosphors, wobei nach meiner Erfahrung, falls es sich um solche kleine Phosphormengen wie hier handelt, fast ausschliesslich Phosphorsäure entsteht. Dann aber tritt, falls man die Phosphorteilchen ordentlich durch Flüssigkeit bedeckt hält, eine Flammenerscheinung durch den ganzen Kolben auf; es bildet sich dann auch phosphorige Säure. Um ein Beispiel zu geben: Der Kolben wird in Wasser von 50° gebracht, herausgenommen und etwa 30 mal tüchtig geschüttelt, dann wieder ins Wasser gebracht und die Flamme bildet sich, darauf Schütteln wie oben, wiederum ins Wasser, nochmals die Flamme u. s. w. Die so verarbeitete Phosphormenge betrug 9·18 mg; die Stückchen wurden in obiger Weise (Fig. 2) erhalten, aber kürzer, und das genaue Gewicht durch das Verhältnis der (aus einem Rohr genommenen) Glasteile bestimmt $21{\cdot}2 \frac{303}{703} = 9{\cdot}18$ (direkte Wägung ergab entsprechendes). Nach 277 der obigen Flammenerscheinungen sind 40 cc der Indigolösung benutzt, in der Kälte werden dann noch allmählich 3, fast 4 cc entfärbt, dann ist der Phosphor verschwunden. 50 cc von der Indigolösung entsprechen 40·73 cc Chamäleon; also ist die Sauerstoffmenge $44 . 0{\cdot}8146 . 8 . 0{\cdot}00987 = 2{\cdot}83$ mg Sauerstoff, entsprechend $P : O_{0 \cdot 6}$.

Nach alledem wird wahrscheinlich, dass ein Atom Phosphor sehr nahe bei seiner Oxydation ein halbes Atom Sauerstoff aktiviert, und dass

dieser Wert unabhängig davon ist, ob Phosphorsäure oder phosphorige Säure entsteht; die Differenz zwischen der gefundenen Sauerstoffmenge und $O_{0\cdot5}$ scheint mir wesentlich und könnte davon herrühren, dass die Oxydation des Phosphors in zwei Richtungen vor sich zu gehen scheint, einmal, der Hauptsache nach, Bildung von phosphoriger und Phosphorsäure, daneben untergeordnet (etwa 15% nach Salzer) Bildung von Unterphosphorsäure; vielleicht entspricht letzterer Vorgang einer grösseren Sauerstoff-Aktivierung. Ich habe mich deshalb dem Triäthylphosphin $P(C_2H_5)_3$ zugewandt, das sich glatt zu Oxyd $OP(C_2H_5)_3$ umwandelt und, wie ich schon fand, dabei ebenfalls stark Indigo entfärbt.

Schliesslich ist vielleicht noch geeignet zu bemerken, dass bei der Oxydation von Phosphor nicht Ozon in erster Linie zu entstehen scheint. Nach der oben beschriebenen Flammenerscheinung ist in der Kolbenatmosphäre etwas vorhanden, das die Phosphoroxydation hemmt; Sauerstoff ist offenbar noch genügend da, nur könnte man meinen, dass es an Phosphordampf fehlt; wird dennoch der Kolben geöffnet, so zeigt das Leuchten in Berührung mit Luft das Gegenteil; Ozon soll nach Chappuis' Versuchen gerade das Leuchten fördern. Durch Schütteln mit Indigo wird diese hemmende Wirkung, welche ich vorläufig geneigt bin, der elektrischen Ladung, resp. den überschüssigen positiven oder negativen Sauerstoffionen zuzuschreiben, aufgenommen, wobei die Schwefelsäure (vielleicht der Leitfähigkeit wegen) in hohem Grade beschleunigt, und dass diese eine neue Verbrennung ermöglichende Wirkung des Schüttelns nicht einer dadurch bewirkten Sättigung mit Phosphordampf zuzuschreiben ist, wird dadurch bewiesen, dass ohne Indigo, mit Phosphor und Wasser allein, die ganze charakteristische Flammenerscheinung ausbleibt. Schliesslich sei bemerkt, dass auch ohne Schütteln, aber dann sehr allmählich, das hemmende Produkt zum Verschwinden kommt und so eine spontane Flammenerscheinung eintritt, die sich nach einigen Stunden wiederholt und so das intermittierende Leuchten hervorruft, das auch schon von anderer Seite beobachtet wurde[1]).

Bemerkung. Um Missverständnis vorzubeugen, möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die in der jüngsten Arbeit von Herrn Verschaffelt[2]) erhaltenen Schlussfolgerungen über die Molekulargrösse des Wassers nicht ganz von mir geteilt werden, wiewohl am Schluss der Arbeit meine Unterstützung dankend erwähnt wird.

---

[1]) Joubert, Sur la phosphorescence du phosphore, 1874, **13**.

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 449.

Über Wärmestrahlung bei tiefer Temperatur.

Anwendung für therapeutische Zwecke.

Von

Raoul Pictet.

(Mit einer Figur im Text.)

In den letzten drei Jahren beschäftigten wir uns fast ausschliesslich mit Versuchen bei tiefer Temperatur. Wir studierten die Erscheinungen bei der Rektifikation und Destillation flüchtiger Substanzen, die Vorgänge bei chemischen Synthesen, die elektrische Leitungsfähigkeit, die Widerstandskonstanten, sowie spezifische Wärme der verschiedenen Metalle u. s. w. Im grossen und ganzen beobachteten wir stets, sowie das Thermometer unter -70^{0} sank, Ausnahmeerscheinungen, die augenscheinlich mit besonderen Einflüssen der tiefen Temperaturen Hand in Hand gingen. Langwierige Untersuchungen der betreffenden Ursachen haben gezeigt, dass diese Anomalien vor allem durch Strahlung zu erklären sind. Bei tiefer Temperatur zeigen alle Körper, selbst Metalle, grössere Diathermanität, da sie die Wärmewellen leichter durchlassen; die in dieser Form den abgekühlten Wänden zugeführte Energie ruft im Inneren abweichende Wärmeerscheinungen hervor, die je nach Isolation der Gefässe, Bewegung der abgekühlten Flüssigkeiten und der absoluten Temperatur variieren.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen sind sehr kompliziert und so verschieden von dem gewöhnlichen Verlauf, dass man oft glaubt durch Beobachtungsfehler irregeführt zu sein. Daher stiegen oft Zweifel in uns auf, die, verbunden mit der Unsicherheit, mit der man sich in einem so neu erschlossenen Gebiet bewegt, die Publikation der folgenden Beobachtungen stets hinausschoben.

Auf den verschiedenen Wegen, auf denen wir in dieses Gebiet vordrangen, haben wir so viel neues und unerwartetes gesehen, dass es uns jetzt drängt, gestützt auf viele experimentelle Versuche, näher auf dieses Kapitel der Physik einzugehen, das eines der reizvollsten ist, das wir im Laufe unserer Untersuchungen angetroffen haben.

Wir werden zuerst unsere Beobachtungen und die Kontrollversuche, die mit grösster Sorgfalt angestellt sind, auseinandersetzen und dann versuchen die Phänomene, die oft in direktem Widerspruch zu stehen scheinen, zu erklären. Es ist uns zwar noch nicht gelungen, weit in das Gebiet der Strahlung vorzudringen, denn der Äther, dieser Träger der Energie, ist so wenig bekannt, seine Natur so schwer zu fassen, dass man überall, wo dieser Lichtbringer die Hauptrolle spielt, dennoch zweifelnd im Dunkeln tappt. Das Studium der Strahlung bei tiefer Temperatur eröffnet neue Ausblicke auf diesen hypothetischen Körper und wirft auch neue Lichte auf die molekulare Zusammensetzung der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen.

Obgleich wir schon in verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften, wie in den „Comptes Rendus“, „Archives des sciences physiques et naturelles“, in dieser Zeitschrift und einigen anderen die charakteristischen Erscheinungen, von denen wir sprechen werden, veröffentlicht haben, wollen wir doch dieselben hier kurz noch einmal anführen, und auch die experimentellen Grundlagen, auf die sich diese Arbeit aufbaut, von neuem beschreiben. Unseren Temperaturangaben haften jetzt noch gewisse Unbestimmtheiten an, da die Werte während des Experimentierens direkt von den Thermometern abgelesen wurden. Viele dieser Experimente müssen zur genauen Ermittelung der Temperaturen noch wiederholt werden; wir werden daher jetzt möglichst wenig Ziffern geben und sparen das gesamte Zahlenmaterial für eine spätere Publikation auf. In diesem Sinne geben wir hier die folgenden Beobachtungen wieder.

Erwärmung der Refrigeratoren.

Wir haben zuerst die Geschwindigkeit beobachtet, mit der sich unsere kupfernen Refrigeratoren erwärmen, nachdem sie bis zu sehr tiefen Temperaturen abgekühlt sind. In unserem Berliner Laboratorium können wir in drei Etappen bis zu den niedrigsten Temperaturen herabsteigen.

Im ersten Cyklus verdampfen wir mittels grosser Luftpumpen die „Flüssigkeit Pictet“, die aus flüssiger schwefliger Säure und Kohlensäure besteht, und erzielen dadurch in unseren verschiedenen kupfernen Refrigeratoren bis zu -100° Kälte. Wir kennen genau das Gewicht des Kupfers und der flüchtigen Flüssigkeit im äusseren Mantel. Die Refrigeratoren sind, wenn auch in verschiedenen Dimensionen, sämtlich nach demselben System gebaut. Sie bestehen aus zwei konzentrischen Cylin-

dern, die so aneinander gelötet sind, dass der Raum zwischen den beiden Mänteln, der die Flüssigkeit aufnimmt, hermetisch abgeschlossen ist. In den inneren Cylinder werden die verschiedenen festen oder flüssigen Substanzen, die abgekühlt werden sollen, eingeführt.

Das Thermometer befindet sich in einer Metallhülse eingelassen in dem Mantel, der die „Flüssigkeit Pictet" enthält, und reicht bis in dessen Mitte. Die Einteilung der Thermometer ist 30—50 cm von der Kugel entfernt und können daher alle Temperaturen ausserhalb der Apparate abgelesen werden. Um einen vollständigen Kontakt zwischen Thermometer und der Kälteflüssigkeit herzustellen, giessen wir in die Metallhülse, die das Thermometer umschliesst, etwas absoluten Alkohol oder Äther.

Unsere Thermometer sind sowohl Form wie Flüssigkeit nach sehr verschieden. Wir versuchten als Füllung Methyl- oder Äthylalkohol, Äther, Toluol, Schwefelsäure; gewöhnlich wenden wir ein Gemisch von Alkohol und Äther an und vergleichen mit dem Wasserstoffthermometer, das unter vier verschiedenen Drucken die genannten Temperaturangaben liefert. Bei der tiefsten Temperatur lesen wir viermal ab, und zwar bei 2 Atmosphären Druck, bei 1 Atm. 0·5 und 0·1, und nach Reduktion der Resultate nach den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac prüfen wir ihre Übereinstimmung. Sind die Abweichungen zu gross, so dass sie die Grenze der erlaubten Irrtümer überschreiten, so wird die Beobachtung nicht verwertet.

Nachdem, wie beschrieben, alle Alkohol- und Schwefelätherthermometer kontrolliert waren, benutzten wir der Bequemlichkeit halber ausschliesslich diese letzteren.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen geben wir die Gedankenfolge an, welche unsere ersten Beobachtungen geleitet hat:

Wir wollten uns von dem schützenden Einfluss Rechenschaft geben, welchen Hüllen aus Baumwolle, Holz, Wolle etc. ausüben, wenn sie um unsere Refrigeratoren gelegt werden, um die erwärmende Wirkung der rings umgebenden Wärme des Laboratoriums zu verzögern.

Um rationell zu verfahren, haben wir genau das Gewicht des Kupfers bestimmt, welches bei Anfertigung eines jeden Refrigerators Verwendung fand. Ebenso wurde die äussere Oberfläche gemessen, welche der Einwirkung der Wärme und der äusseren Strahlung ausgesetzt waren.

Wir kannten genau das Gewicht der flüchtigen Flüssigkeit, welche in jeden Apparat hineingebracht wurde, da wir bei jeder Versuchsreihe die Apparate vollständig füllten.

Indem wir den kalorimetrischen Wasserwert jedes Apparates bestimmten, kannten wir die Zahl der Kalorien, welche dem Eindringen der Wärme in den Apparat entsprach, und konnten dieselbe auf die Einheit der äusseren Oberfläche beziehen.

Um diese Zahlen experimentell zu erhalten, kühlten wir zunächst den Refrigerator auf -100^0 bis -110^0 ab; wenn wir dann mit genauer Zeitnotierung die Abkühlung unterbrachen, stieg die Temperatur schnell an, und indem wir dieselbe in bestimmten Intervallen ablasen und aufzeichneten, erhielten wir eine Kurve, welche uns die Temperatur als Funktion der Zeit gab.

Indem man die so erhaltenen Kurven mit der Newtonschen verglich, konnte man die systematischen Abweichungen bei niedrigen Temperaturen wahrnehmen und bemerken, dass diese einen wesentlichen Einfluss auf den Gang der Untersuchung ausüben.

Die verschiedenen Kurven wurden unter den folgenden Bedingungen erhalten:

1. Der Apparat war mit keiner schützenden Substanz umgeben.

2. Der Apparat war mit einer dünnen Schicht von Baumwollabfällen umgeben, um das Niederschlagen einer Reifschicht bei der Kondensation von Wasserdampf aus der umgebenden Luft auf den äusseren Flächen des Apparates zu verhindern.

3. Der Apparat war mit einer 10 cm dicken Schicht von Baumwollabfällen umgeben.

4. Der Apparat war von Baumwollabfällen in der Dicke von 25 cm umhüllt.

5. Eine Hülle von 50 cm Dicke umgab den Refrigerator von allen Seiten.

In den letzten 4 Fällen achteten wir darauf, Baumwollabfälle derselben Herkunft zu nehmen, um nicht mehrere unbekannte und veränderliche Einflüsse in unseren Beobachtungen zu haben.

Der Apparat wurde jedesmal auf -100^0 bis -110^0 abgekühlt und dann sich selbst überlassen; die äussere Temperatur wurde notiert, und wir beobachteten, wenn sie merklich konstant, und zwar auf $+11^0$ blieb.

Bei den 5 erhaltenen Kurven war die Zeit als Abscisse aufgetragen und als Ordinate die Wärmemenge, welche durch die Einheit der äusseren Oberfläche hineinging.

Wir haben die Temperaturen eingetragen, welche ein Refrigerator von einem Quadratmeter äusserer Oberfläche, welche der Strahlung ausgesetzt ist und deren Kapazität auf eine Kalorie reduziert ist, annehmen würde.

In der zweiten Beobachtungsreihe benutzten wir einen kleineren Refrigerator als in den entsprechenden Beobachtungen des ersten Cyklus; die Temperatur konnte jedoch auf — 160° bis — 168° herabgedrückt werden.

Diese äusserst niedrigen Temperaturen erreicht man leicht durch Verdampfung von Lachgas im Vakuum, das wir mittels Pumpen von 7 Kubikmetern Leistungsfähigkeit per Minute fast absolut herstellen.

Da in der Luft enthaltener Wasserdampf sich an den Wänden zu Wasser und Reif kondensierte, wurde noch über die Strahlung hinaus Wärme geliefert. Indem wir die ersten beiden Beobachtungsreihen reduzierten und zufolge des erwähnten Einflusses, der durch das Gewicht der niedergeschlagenen Feuchtigkeit ermittelt wurde, korrigierten, erhielten wir die Figur auf S. 431, auf welcher man 6 Kurven sieht.

Die sechste Kurve ist die Newtonsche und soll zur Vergleichung mit den anderen dienen.

Die Parameter der Newtonschen Kurve sind gewählt worden, indem man den Refrigerator sich von selbst von 0° auf + 11° erwärmen liess, so dass die besondere Wirkung der niederen Temperaturen vollständig eliminiert war[1]). Die Strahlung war die einzige Ursache der langsamen Temperaturerhöhung. Mehrere Folgerungen ergeben sich unmittelbar aus dem Anblick dieser 6 Kurven:

1. Von — 165° bis — 100° schichten sich alle Kurven übereinander, ohne dass man zwischen ihnen einen Unterschied wahrnehmen kann; man sieht nur eine Verdickung der Linie, welche sie alle repräsentiert.

2. Von — 100° bis — 70° beginnt man eine Verzögerung der Wiedererwärmung bei den geschützten Oberflächen wahrzunehmen; aber die schützende Wirkung der Hüllen ist keineswegs ihrer Dicke proportional. Es scheint, dass die 10 cm Baumwollabfälle um den Refrigerator ebenso sehr schützen als die 40 cm, welche bei der Kurve Nr. 5 noch hinzukommen.

3. Alle Kurven ohne Ausnahme zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen der Wärmezufluss viel bedeutender ist, als der theoretischen Kurve von Newton entspricht; diese letztere, welche das Resultat einer Extrapolation von Beobachtungen oberhalb 0° ist, bleibt überall sehr weit entfernt von den 5 Kurven, welche die direkten Beobachtungen darstellen.

[1]) Die Newtonsche Kurve ist nur in dem Fall gezogen worden, in welchem der Apparat keine schützende Hülle hatte; der Teil der Kurve oberhalb 0° koïnzidiert daher mit der Kurve Nr. 1, und dieser Teil bestimmt den Wert der Parameter der Kurve Nr. 6.

4. Der Neigungskoëffizient der 5 Kurven ist von — 160° bis — 80° sehr bedeutend; denn die Kurve steigt augenscheinlich sehr stark. In der Nähe von — 80° biegt sich die Kurve plötzlich ein und wird fast der Newtonschen Kurve parallel, ohne doch jemals mit ihr vergleichbar zu werden.

5. Zwischen — 50° und + 20° trennen sich die Kurven sehr deutlich voneinander.

6. Zwischen — 20° und + 10° sind die Kurven am weitesten voneinander getrennt, und die Wirkung der schützenden Wände scheint mehr und mehr ihrer Dicke proportional zu werden.

7. Ähnliche Versuche mit Wolle, Holz, Flockseide etc. ergaben nur sehr geringe Abänderungen der einzelnen Kurven, und zwar nur zwischen — 70° und 0°.

8. Zwischen — 165° und — 70° zeigte sich gar keine Differenz, was für schützende Stoffe man auch benutzte, ob Wolle, Baumwolle oder klein gestossenen Kork, feinen Sand, Sägespäne, gepulverte Kohle, Kreide, Cellulose oder gesponnenes Glas, Stroh, Torf, trockenes Kraut etc.

Anomalien in den thermischen Phänomenen, welche bei der Krystallisation des Chloroforms auftreten.

Wir benutzen in unserem Laboratorium die Kälteapparate zur möglichst vollkommenen Reinigung verschiedener pharmazeutischer Produkte. Wir wenden die verschiedensten Methoden an, um dieselben von den mannigfachen Unreinheiten, die dem Handelsprodukte anhaften, zu befreien; einige unserer Methoden bestehen darin, die behandelten Stoffe zu krystallisieren oder bei sehr niedrigen Temperaturen zu verdampfen.

Als wir das Chloroform so behandelten, nahmen wir plötzlich so seltsame, so unerwartete Erscheinungen wahr, welche allen unseren physikalischen Kenntnissen so direkt entgegengesetzt waren, dass wir uns lange sträubten, sie für richtig zu halten, und sie auf Rechnung irgend einer groben Vernachlässigung oder eines Beobachtungsfehlers setzten.

Wir wollen die erste Beobachtung sehr genau darstellen; denn es ist von Interesse, die Geschichte dieser Strahlungsphänomene, deren erste Wahrnehmung durchaus zufälligen Umständen zu danken ist, festzuhalten.

Nach den ersten Konstatierungen wäre es möglich gewesen, ähnliche Erscheinungen vorherzusehen; aber wir sind in dieser ersten Untersuchung nicht durch theoretische Gesichtspunkte geleitet worden, sondern müssen leider gestehen, um der Wahrheit die Ehre zu geben, dass diese Bereicherung unserer Kenntnisse der Wärmebewegung lediglich Resultat des Zufalls war.

Ich habe in meinem Laboratorium 2 Refrigeratoren nebeneinander stehen, einen von mittlerer Grösse, welcher ungefähr $2^1/_2$ Liter fasst, und einen merklich grösseren von 18 cm Durchmesser, 1·3 m Höhe und über 32 Liter Rauminhalt.

Der kleine Refrigerator eignet sich zu allen Versuchen besser, weil er mittels Lachgas gekühlt wird und Beobachtungen bis zu — 160° oder — 165° gestattet.

Ich begann also in dem kleinen Refrigerator mit dem Chloroform in folgender Weise zu experimentieren:

Ich füllte ein Probiergläschen von 8 cm Durchmesser und 30 cm Höhe mit dem gewöhnlichen Handelschloroform. Es gehen ungefähr 2 kg Chloroform hinein.

Oben ist das Probiergläschen mit einem breiten Korkpfropfen verschlossen, um den Niederschlag von Feuchtigkeit aus der Luft auf der freien Oberfläche des Chloroforms zu verhindern. Durch den Kork reicht ein Ätherthermometer bis in die Mitte des Probiergläschens hinab. Das mit Chloroform gefüllte Gläschen wird mit dem Thermometer in den Refrigerator hinabgelassen, dessen Temperatur ungefähr auf — 120° bis — 125° gehalten wird.

Man bemerkt zuerst einen dichten Nebel, welcher das Chloroform trübt, wenn das Thermometer — 40° bis — 50° anzeigt. Man filtriert das Chloroform und setzt den Versuch weiter fort. Nach einiger Zeit sieht man das Thermometer auf — 68·5° stehen bleiben und die sehr durchsichtigen Chloroformkrystalle sich an den Wänden des Probiergläschens bilden.

Wenn dreiviertel des Chloroforms krystallisiert ist, ist die Temperatur im Inneren auf — 69° bis — 69·5° gesunken, während der äussere Refrigerator dank den vorzüglichen Lachgaspumpen stationär auf — 125° geblieben ist. Indem man dann vorsichtig dekantiert, erhält man eine grosse Menge chemisch reinen Chloroforms.

Es genügt in der That, die gegen die Wände des Probiergläschens niedergeschlagenen Chloroformkrystalle schmelzen zu lassen, nachdem man die Mutterlauge, welche die Unreinlichkeiten enthält, abgegossen hat.

Mit diesem Chloroform haben wir die ersten Narkosen in den Berliner Kliniken angestellt. Die Ärzte und Chirurgen zeigten sich von unserem Produkt so befriedigt, dass wir die Fabrikation dieses reinen Anästhetikums im grossen betreiben mussten.

Anstatt des kleinen Apparates verwenden wir den grösseren, welcher ca. 100 kg Chloroform fassen kann. Dieser ist in Verbindung mit dem ersten Cyklus und arbeitet nach Wunsch bei Temperaturen von — 80°

bis — 90°. Wenn andere Refrigeratoren des Laboratoriums zugleich in Thätigkeit sind, so ist die normale Temperatur — 78° bis — 81°.

Nachdem ich drei Monate hintereinander Chloroform bei einer Temperatur, die im flüssigen Chloroform in der Mitte des Probiergläschens zu — 68·5° bis — 69° abgelesen war, krystallisiert hatte, war ich im voraus fest überzeugt, dass die Krystallisation im grossen Refrigerator bei — 79° und — 81° vor sich gehen würde. Diese Behauptung kann man mit völliger Überzeugung aussprechen ohne irgendwie die wissenschaftlichen Methoden ausser acht zu lassen.

Ich füllte also den grossen Refrigerator, setzte die Pumpen in Thätigkeit und nahm die Filtrierung bei — 50° vor. Darauf wurde das Chloroform in den Apparat zurückgebracht, und ich konstatierte eine Temperaturerniedrigung bis auf — 81° ohne jede Spur von Krystallisation an den Wänden des Refrigerators. Ich glaubte nun, dass das Chloroform sich im Zustande der Überschmelzung befände, was ja bei krystallisationsfähigen Flüssigkeiten ziemlich häufig vorkommt.

Um mich davon zu überzeugen, liess ich den kleinen Refrigerator arbeiten und erhielt Chloroformkrystalle bei — 68·5°; ich warf diese in den grossen Refrigerator, welcher mit demselben Chloroform gefüllt war. Zu meinem Erstaunen schmolzen die Krystalle. Sie verschwanden in kurzer Zeit inmitten des Chloroforms von — 81°.

Ich leerte nun den grossen Refrigerator, denn ich dachte, dass irgend eine Unreinlichkeit in das Chloroform gefallen wäre, oder dass vielleicht eine anormale Dosis Alkohol diesem Stoffe beigemengt sein könnte; ich überlegte noch einmal alle besonderen Ursachen, welche das ganz bekannte Krystallisationsgesetz ändern könnten. Ich stellte einen zweiten Versuch an: Ich nahm dazu neues Chloroform von einer Sendung, welche eben aus der Fabrik zu Mannheim angekommen war. Nachdem ich den grossen Refrigerator gründlich gereinigt hatte, füllte ich ihn von neuem mit Chloroform, und gleichzeitig füllte ich das Probiergläschen, welches in dem kleinen Refrigerator funktionieren sollte. Ich erniedrigte die Temperatur in beiden Apparaten gleichzeitig. Im kleinen Refrigerator zeigt das Thermometer im flüssigen Chloroform — 68·5° an, als ich die ersten Krystalle sich an den Wänden des Probiergläschens bilden sehe; im grossen Apparat kühlt sich das Chloroform auf — 81° ab, ohne dass eine Krystallisation sichtbar wird. Ich tauche abwechselnd dasselbe Thermometer in das Probierglas des zweiten Cyklus und in den grossen Apparat, und dasselbe Instrument zeigt in dem Probierglas, in welchem sich die Krystalle bilden, — 68·5°

an, und — 81° in dem Chloroform des grossen Apparates, wo keine Krystallisation eintritt.

Ganz verwirrt von diesen Thatsachen, welche ich durchaus nicht verstand, nahm ich schliesslich das Probierglas mit seinem ganzen Inhalt, den Chloroformkrystallen, welche sich an den Wänden gebildet hatten, dem flüssigen Chloroform im Innern und dem Thermometer, welches in demselben — 68·5° anzeigte, aus dem kleinen Apparat heraus und tauchte es in das flüssige Chloroform, welches den grossen Apparat anfüllte und eine Temperatur von — 81° hatte. Fast unmittelbar konnte ich konstatieren, dass das Thermometer niedrigere und niedrigere Temperaturen anzeigte, welche von — 68·5° bis zu — 81° sanken, während die Krystalle vor meinen Augen verschwanden und gänzlich schmolzen.

Öftere Wiederholungen der Versuche gaben mir immer ganz dieselben Resultate.

Bevor wir uns an eine erste Erklärung dieser seltenen Erscheinungen machen, wollen wir noch eine sehr wichtige Beobachtung erzählen, welche uns auf die Spur der Erklärung dieser Thatsachen geleitet hat.

Als ich das Probiergläschen mit krystallisiertem Chloroform so weit gefüllt hatte, dass das Gefäss des Thermometers gerade Platz hatte, sich noch in der Flüssigkeit zu bewegen, brachte ich das Gläschen nebst Inhalt auf die Wage, um das Gewicht festzustellen. Zu meiner Überraschung sah ich das Thermometer im Innern des flüssigen Chloroforms, in welchem sich auch überall die festen Chloroformkrystalle befanden, auf — 48° steigen.

Als ich dasselbe Gläschen in die Sonne brachte, stieg das Thermometer sehr rasch auf — 34°. Als ich es in den Schatten zurückgebracht und das flüssige Chloroform hin- und hergeschüttelt wurde, zeigte es von neuem — 48° bis — 51°. Dasselbe Gläschen wird in den Refrigerator des ersten Cyklus gebracht, welcher bei — 50° arbeitet, und das Thermometer im Innern sinkt sehr rasch auf — 77°.

Das sind die hervorragendsten Thatsachen, welche eine rationelle Erklärung erfordern, um ihre allgemeinen Gesetze aufzufinden. Zahlreiche experimentelle Bestätigungen werden hinzukommen müssen, um den zur logischen Erklärung dieser genannten Erscheinungen aufgestellten Hypothesen Wert zu verleihen.

Strahlung und Leitungsfähigkeit.

Bilden wir uns zuerst eine klare Vorstellung davon, wie die Wärme von einem Körper auf einen andern übergeht:

Wenn wir bei den Hypothesen bleiben, die in unseren früheren Arbeiten ausgesprochen sind[1]), so ist festzuhalten, dass beim absoluten Nullpunkt der Temperatur das einfachste feste Molekül aus wenigstens vier gasförmigen Molekülen oder Atomen zusammengesetzt ist, welche zu zwei und zwei als flüssige Moleküle vereinigt sind. Diese beiden flüssigen Moleküle haben bei ihrer Vereinigung das erste feste Molekül gebildet und sind so der Ursprung des elementaren Krystalles gewesen.

Beim absoluten Nullpunkt ist das ganze Anziehungspotential dieser vier Atome erschöpft, und die lebendige Kraft ist null.

Die vier Atome werden in der Gleichgewichtslage, welche sie beim absoluten Nullpunkt einnehmen, durch die Gesamtheit der Anziehungskräfte gehalten, welche die Materie aufeinander und auf den Äther ausübt.

Wenn man die Atome einander nähern will, so strebt die Anziehung des Äthers, in welchem sie schwimmen, sie in ihre Gleichgewichtslage zurückzuführen. Wenn man sie von einander entfernt, so überwiegt die gegenseitige Anziehung der Materie diejenige des Äthers, und das Atom kommt wieder in seine Gleichgewichtslage zurück.

In Wirklichkeit stellt uns das feste Molekül vier gemeinsame Pendel dar, welche unter dem Einfluss der inneren Energie ihre Oszillationen beginnen, wobei sie Rotations-Ellipsoïde durchlaufen werden. Das dynamische Integral der vier Ellipsoïde ist äquivalent der gesamten Energie, welche durch die äusseren Ursachen geliefert wird, wenn man das Gravitationszentrum des Systems als unbeweglich im Raume annimmt. Jedesmal, wenn zwei Atome sich nähern, veranlassen sie eine Ausweichungswelle des zwischenliegenden Äthers, und ebenso bei ihrer Entfernung, so dass alle Bewegungen dieser vier Atome im umliegenden Äther sich als Kugelwellen darstellen, die also ein sehr genaues dynamisches Echo der thermischen Vorgänge bilden, welche sich in diesem festen Molekül abspielen.

Wenn wir dieses Molekül ganz allein im Raume annehmen und ihm im Anfang ein gewisses Quantum von Energie mitteilen, so sieht man leicht, dass die ganze kinetische Energie, welche in den Äther übergeht, sich mit einer Geschwindigkeit von 300 000 km pro Sekunde in den umgebenden Räumen ausbreiten wird, und dass das dem Molekül anfänglich mitgeteilte Energiequantum sich ziemlich rasch erschöpfen wird.

Wenn die Trägheit des Äthers null wäre, so würden die Äther-

[1]) Synthèse de la chaleur: Archives des sc. phys. et nat. (Januar 1879) und Synthèse chimique (Januar 1894).

wellen keine Arbeit absorbieren, und die Strahlung würde keine Ursache der Abkühlung sein.

Die Trägheit des Äthers ist sehr gering; also nimmt die Strahlung dem warmen Körper die Energie nur allmählich, wobei er aber nach und nach seine oszillatorischen Bewegungen verliert.

Die Ätherwellen, dieses direkte Echo der Wärmebewegungen der Moleküle, sind also eine direkte Funktion der Schwingungsweite und der Schwingungsdauer der oszillatorischen Bewegungen.

Nun ist die Schwingungsdauer dieser Bewegungen eine direkte Funktion der Kräfte, welche das Herausgehen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage in dem festen Molekül veranlassen, und der Trägheit dieses Moleküls.

Um die folgenden Überlegungen entwickeln zu können, wollen wir unsere Definitionen festhalten, nämlich:

1. Die Temperatur für jeden festen Körper ist die Amplitude der oszillatorischen Bewegungen.

2. Die spezifische Wärme ist die Kraft, welche längs des Weges jedes Atomes wirkt, und welche ausreichen würde, um dieses Atom an jeder Stelle seines Weges in Ruhe zu erhalten.

Daher bedeutet die Integration über das Produkt aus den Temperaturen (durchlaufener Weg) in die spezifischen Wärmen (wirksame Kraft längs des durchlaufenen Weges) die Integration über die lebendige Kraft eines warmen festen Moleküles.

Die Wärmestrahlung der Körper wird daher in dem Äther Wellen erzeugen, welche gestatten werden, die wesentlichsten Faktoren der Eigenschaften der Materie kennen zu lernen.

Zur Zeit sind die Wärmeausstrahlungen zwischen dem absoluten Nullpunkt und den Temperaturen von $+500^0$ bis 530^0 noch so gut wie unbekannt, sowohl mangels genügend feiner Apparate als auch wegen der konstanten Störungen zufolge der Strahlung der Körper von der Temperatur der Umgebung.

Wenn wir anstatt ein einziges festes Molekül deren mehrere einander benachbart voraussetzen, so unterscheidet man zwei Formen, in welchen ein Molekül seine Energie einem andern mitteilt:

Wenn die Moleküle nahe genug sind, so dass die Bewegung des einen direkten Einfluss auf das andere ausübt, so wird man in derselben Weise, wie bei den Atomen ein und desselben festen Moleküls, sagen können, dass die Wärme durch Leitung übergeht.

Man sieht hieraus sogleich, dass die Krystalle in den Axen der Krystallisation verschiedene Leitungsfähigkeit haben müssen;

denn die Gruppierung der Moleküle bringt sie in gewissen Richtungen näher zusammen, als in andern.

Wenn dagegen die Moleküle zu weit voneinander abstehen, um sich direkt zu beeinflussen, so teilen sie sich Energie durch Strahlung mit.

Die Ätherwellen wirken darauf hin, die Atome des zweiten Moleküls im Gleichklang mit denen des ersten schwingen zu lassen und sie aus ihrer Gleichgewichtslage fortschreitend zu entfernen.

Wenn sie durch Strahlung gleiche Quantitäten lebendiger Kraft austauschen, so befinden sie sich im dynamischen Wärmegleichklang.

Ein warmer fester Körper ist immer eine Vereinigung von einigen Milliarden fester Moleküle.

Man ist daher sicher, auf die so mannigfachen Bewegungen der Moleküle dieses Körpers die Gesetze der elastischen Körper und das Fouriersche Theorem anwenden zu können.

Wenn wir die Oberfläche eines warmen festen Körpers betrachten, werden wir also Moleküle mit den verschiedensten Bewegungen sehen; die einen werden schwach vibrieren, die andern stark, die Interferenzen werden der Strahlung des Körpers eine fabelhafte Zusammengesetztheit geben, und man wird ohne Fehler die Gesamtstrahlung als Summe aller Strahlen setzen können, die von den festen Molekülen ausgesandt werden, wobei deren Temperatur vom absoluten Nullpunkt bis zur thatsächlichen Temperatur des Körpers variiert, und von denen einige sogar momentan eine sehr viel höhere Temperatur haben.

Wenn wir also die Gesamtstrahlung eines warmen festen Körpers prismatisch zerlegen, so werden wir zuerst Wärmestrahlen mit langer Periode sehen, welche gar nicht oder fast nicht gebrochen werden. Das sind die kalten Strahlen vom absoluten Nullpunkt bis zu — 80°.

Nach diesem ersten Streifen werden sich im Wärmespektrum die wärmeren Strahlen zeigen, welche von — 80° bis 0° reichen.

Dann werden die Strahlen von 0° bis + 300° kommen, und endlich die von + 300° bis + 500°, wo das Spektrum anfangen wird, zugleich mit den Wärmestrahlen das beginnende Rot zu zeigen.

Es ist hier zu bemerken, dass die Vibrationen oder Oszillationen des Äthers unsere Sinne in zweifacher Weise erregen, von denen die eine weiter reicht als die andere. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Wärmeschwingungen des Äthers bei einer gewissen Intensität die höheren harmonischen Schwingungen der Vibrationsbewegung

darstellen, und dass zu den langen Wärmeoszillationen, die für unser Auge unsichtbar, aber für unsere Hände und das Gefühl unserer Haut merklich sind, die kürzeren und den ersteren harmonischen Lichtschwingungen hinzukommen.

Wenn man von + 500° ausgeht und die Temperatur beständig erhöht, so bemerkt man deutlich zwei eng miteinander verbundene Spektren, welche aber ihre beiden sehr bezeichnenden Unterschiede bewahren, so dass man sie unmöglich verwechseln kann. Das Wärmespektrum ist mangels geeigneter Untersuchungsapparate noch wenig bekannt; von dem Lichtspektrum dagegen, sowohl dem Emissions- als dem Absorptionsspektrum, weiss man, dass es in ausgezeichneter Weise die chemischen Grundeigenschaften der Körper enthüllt.

Im besonderen bemerkt man, wenn man einen festen Körper mehr und mehr erwärmt, dass die roten Strahlen an Intensität in dem Masse zunehmen, wie sich das Spektrum allmählich nach violett und ultraviolett ausbreitet.

Eine bis zu 550°, dann zu 600°, 800°, 1000°, 1200° erwärmte Stahlstange zeigt bis zum Schmelzen des Metalles ein immer intensiver werdendes Rot.

Also vom absoluten Nullpunkt bis zu + 1200° giebt uns derselbe feste Körper zwei Spektren von verschiedener Art.

Das Lichtspektrum ist für unser Auge erst von + 500° an sichtbar.

Das Wärmespektrum ist an seinem Anfang fast ganz unbekannt und in der Höhe von etwa + 80° bis + 100° bis zu + 1200° noch recht wenig bekannt.

Zweifellos finden sich die spektralen Wärme- und Lichtstreifen, das notwendige Echo der Pendelschwingungen der Atome, nicht in der ganzen Ausdehnung der beiden, in ihren äussersten Teilen noch so wenig beobachteten Spektren. Der absolute Parallelismus der Licht- und Wärme-Erscheinungen in den Gegenden zwischen + 500° und + 2000° erlaubt eine Extrapolation in den Anfängen beider Spektren nur mit Vorsicht.

Wenn wir zur Kenntnis, speziell der Wärmevorgänge im Roten, noch die Beobachtung der Hertzschen elektrischen Schwingungen hinzufügen, welche an pendelartigen Wellen angestellt sind, deren Wellenlänge von 12 Metern bis zu Bruchteilen eines Millimeters reicht, wenn wir uns endlich an die jüngst erschienenen Arbeiten der Herren Bois und Arons in Berlin erinnern, sowie an die der Herren Rubens und Snow über die Interferenz der Wärmestrahlen mittels Gittern, deren Fäden $^1/_{40}$ mm dick waren, so ergeben sich aus der Gesamtheit

der Thatsachen allgemeine Ideen von genügender Schärfe, um einen Versuch zur Synthese der Strahlungsvorgänge zu gestatten.

Wir wissen, dass die Hertzschen Schwingungen ohne Schwierigkeit durch alle diamagnetischen Körper hindurchgehen; die Mauern, das Holz, die Zeugstoffe, die schlecht leitenden Körper, lassen diese grossen Wellen hindurch, als ob sie nicht da wären, wobei sie nur durch Brechung die Richtung dieser elektrischen Wellen abändern. In gleicher Weise wissen wir, dass das Rot, der Anfang des Lichtspektrums, Strahlen giebt, welche leichter durch die mit Staub beladene Atmosphäre hindurchgehen. Die höheren Farben, grün und blau, violett und ultraviolett, werden in der Atmosphäre zum grossen Teil absorbiert, wie man bei Sonnenuntergang durch das Alpenglühen feststellen kann.

Wir können daher schliessen, dass die im Ather hervorgerufene Schwingung, je länger oder langsamer sie ist, desto leichter die nichtleitenden Körper, deren Gefüge lockerer, weniger dicht ist, als das der Metalle, durchschreitet.

Wenn wir uns daran erinnern, dass bei niedrigen Temperaturen die sehr nahestehenden Atome durch die thermischen Vorgänge aus ihrer Lage des stabilen Gleichgewichts herausgebracht werden, ferner, dass alle Messungen der spezifischen Wärmen ihre Zunahme mit steigender Temperatur zeigen, so werden wir schliessen, dass die Wärmeschwingungen bei niedrigerTemperatur Wärmewellen in den Äther aussenden müssen, deren charakteristische Eigenschaft ist, die für Wärme schlecht leitenden Körper leicht zu durchschreiten.

Wir müssen uns aber darauf gefasst machen, dass die Wärmestrahlung bei niedrigen Temperaturen uns Vorgänge zeigt, welche wesentlich abweichen von denjenigen, die man bei höheren Temperaturen beobachtet.

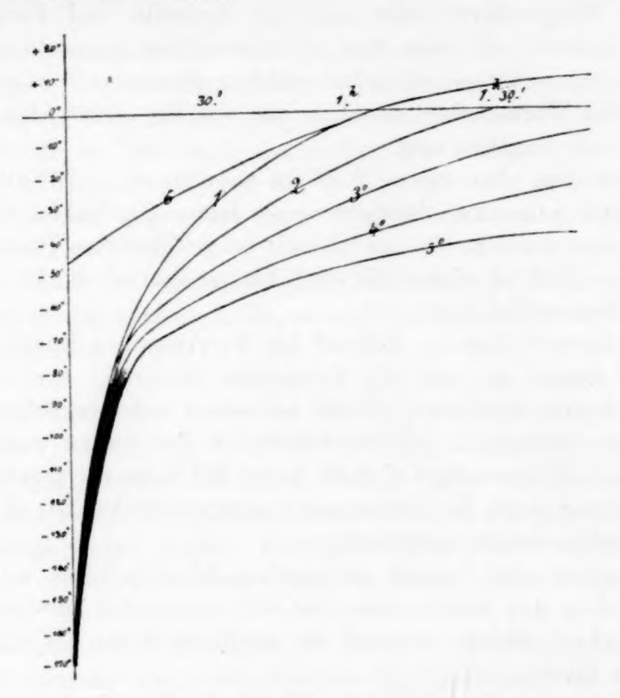
Wir wollen nun diese Schlüsse zur Erklärung der Erscheinungen benutzen, welche wir beobachtet und im Anfang dieser Abhandlung zusammengestellt haben. Wir werden dadurch in den Stand gesetzt werden, einen Versuchsplan zur Kontrolle und Verifikation aufzustellen.

Diathermanität der Körper bei sehr niedrigen Temperaturen.

Erklärung der sechs Erwärmungskurven der Refrigeratoren.

Wenn wir von der Idee ausgehen, dass die Wärmevorgänge bei niedriger Temperatur wesentlich durch eine diathermische Strahlung charakterisiert sind, d. h. eine solche, welche durch schlechte Wärme-

leiter hindurchgeht, so erklären sich die fünf auf dieser Figur erhaltenen Kurven unmittelbar.



In der That hindern die Hüllen aus Wolle, Baumwolle, Holz bei den Temperaturen von — 165° bis zu — 80° die äussere Strahlung in nicht stärkerem Grade, als in welchem die Atmosphäre die ersten Strahlen abhält. Um daher einen Körper von — 165° zu erwärmen, genügen Strahlen von — 100°, — 110°, — 120°, — 130° etc. Alle diese Strahlen werden in Mengen durch die Mauern und das Mobiliar des Laboratoriums, den Fussboden, die Decke etc. etc. ausgesendet und geben einen beträchtlichen Zufluss strahlender Wärme, welche ohne jedes Hindernis bis zur Mitte des Refrigerators vordringt und die Temperatur erhöht. Die Natur und Dicke der schützenden Wände macht nichts wesentliches aus. Das ist gerade so, als ob man eine photographische Dunkelkammer mit gläsernen Mauern umgäbe, ihre Dicke würde nicht viel Einfluss haben. Der Wärmezuwachs, welcher so ohne Schwierigkeit die schützenden Hüllen durchdringt, ist so gross dass die Temperatur ziemlich rasch von — 165° auf — 80° steigt.

Ein Quadratmeter Oberfläche absorbiert also ungefähr 140 bis 160 Kalorien pro Stunde, wie er auch geschützt sei, wenn seine

anfängliche Temperatur — 140° bis — 150° beträgt. Dieser durchaus experimentelle Schluss beweist zur Evidenz, dass alle Versuche bei niedrigen Temperaturen sehr mächtige Apparate und Pumpen von grossem Volumen erfordern; denn es ist unmöglich, Apparate bei diesen Temperaturen zu halten und aufzubewahren; sie werden beständig einen bedeutenden Wärmezufluss erleiden, mit was für schützenden Mänteln man sie auch umgeben mag.

Wir können aber von — 213° bis ungefähr zu — 70° alle Körper als völlig diatherman betrachten; sie lassen die dunkle, strahlende Wärme genau so durch, wie das Steinsalz bei gewöhnlichen Temperaturen.

Von — 70° an zeigen die fünf Kurven deutlich starke charakteristische Unterschiede.

Die Kurve 1 folgt im Abstand der Newtonschen Kurve, die Erwärmung dauert an, und die Temperatur beschreibt eine sehr ausgeprägte Kurve. Die Kurve 2 zeigt uns schon eine merkliche Wirkung der dünnen schützenden Schicht, welche den Refrigerator umgiebt.

Von — 50° an nähert sich die Kurve der Form der geraden Linie, deren Neigung gegen die Abscissenaxe merklich stärker ist, als es dem Newtonschen Gesetze entspricht.

Es würde sich hieraus zu ergeben scheinen, dass mit einer Schwächung der Diathermanität der isolierenden Substanzen ihre Leitfähigkeit wächst, wodurch die gradlinige Form der Kurve eine Erklärung fände.

Die folgenden Kurven 3, 4 und 5 würden dasselbe bestätigen.

Die schützende Wirkung der Hüllen zeigt sich deutlich in dem Masse stärker, wie die Temperatur steigt. In der Nähe von 0° C. werden die Erscheinungen normal, d. h. ähnlich den bekannten, welche in den Lehrbüchern der Physik genau beschrieben sind.

Die plötzliche Trennung der Kurven in der Nähe von — 70° ist die auffallendste Beobachtung; denn sie zeigt sehr deutlich eine tiefgehende Verschiedenheit der Strahlungsgesetze beim Durchgang durch die isolierenden Körper unterhalb und in der Nähe dieses kritischen Punktes.

Diese Kurven scheinen auch ein Gesetz anzudeuten, das demjenigen analog ist, welches Melloni für die dunklen Wärmestrahlen gefunden hat, wenn sie durch verschiedene mehr oder weniger diathermane Substanzen hindurchgehen: Melloni hat bewiesen, dass die ersten Schichten am meisten Wärme absorbieren und quantitativ einen überwiegenden Einfluss ausüben.

Der relativ sehr geringe Unterschied zwischen den Kurven 4 und 5

gegenüber dem sehr merklichen Unterschied zwischen 1 und 2 und zwischen 2 und 3 verleiht dieser Schlussfolgerung einige Wahrscheinlichkeit.

Nehmen wir aber an, dass bei den sehr niedrigen Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes bis ungefähr zu — 70° die Diathermanität der Körper eine sehr beträchtliche ist, und dass sie sich oberhalb — 70° rasch vermindert, so erhalten wir eine sehr plausible Erklärung der fünf Kurven, welche wir experimentell aus mehreren Beobachtungsreihen unter sehr gut bestimmten Bedingungen erhalten haben.

Die Natur der schlechten Wärmeleiter scheint keine wesentliche und deutlich bezeichnete Rolle in der Gesamtheit dieser Strahlungserscheinungen zu spielen.

Erklärung der Anomalien bei der Krystallisation des Chloroforms.

Die merkwürdigen Anomalien, welche bei der Krystallisation des Chloroforms beobachtet wurden, können jetzt auf die gewöhnlichen Gesetze zurückgeführt werden, so dass sie nicht mehr so seltsam und paradox erscheinen, als man zu Anfang dieser Beobachtungen glauben musste.

Man muss sich sorgfältig an die experimentellen Bedingungen dieser Versuche erinnern; denn die geringsten Umstände sind hier von ausserordentlicher Wichtigkeit.

Wir haben zuerst eine schnelle Krystallisation des Chloroforms in einem Refrigerator von geringen Dimensionen konstatiert, dessen abkühlende Hülle eine Temperatur von — 120° bis — 125° hatte. Während dieser Krystallisation zeigte das Thermometer in der Mitte des Probiergläschens, im flüssigen Chloroform, — 68·5° bis — 69° an.

Worin besteht die Krystallisation?

In dem mechanischen Aufeinanderfallen zweier oder mehrerer unabhängiger flüssiger Moleküle, welche sich zusammenschweissen, so dass sie ein gemeinsames Ganze, den Krystall, bilden.

Die aktuelle (kinetische) Energie, welche bei der Umwandlung der potentiellen in Bewegung entsteht, ist die latente Krystallisationswärme.

Selbstverständlich findet der Sturz für jedes einzelne Molekül nicht unter ganz identischen Bedingungen und nicht für alle im selben

Augenblick statt. Die einen erwärmen sich beim Fallen hinreichend, um durch Ausstrahlung eine sehr starke Wärmewelle hervorzurufen; andere Moleküle treffen einen durch Strahlung schon abgekühlten Punkt und werden weniger starke Wärmewellen aussenden.

Es bildet sich eine mittlere Temperatur, d. h. es giebt Krystallisationspunkte von höherer Temperatur, in welchen die Krystallisation beginnt, und Punkte von niedrigerer Temperatur, in welchen die Krystallisation beendet ist.

Zwischen den Wärmeschwingungen, welche die Moleküle trennen können, ohne den Krystall zu schmelzen, und den sehr kurzen, intramolekularen Schwingungen liegt die mittlere Temperatur.

Was wird aus den Wärmewellen, welche durch das Aufeinanderfallen der Moleküle bei der Krystallisation entstehen? Sie gehen nach allen Richtungen, indem jedes Krystallisationszentrum Zentrum einer Kugelwelle ist, die in den umgebenden Raum hinausgeht. Dieser Raum kann für die dunkle Wärme diatherman oder adiatherman sein.

Sehen wir zu, womit dieser Raum im vorliegenden Falle angefüllt ist.

Wir haben ein Probiergläschen im Innern einer Schicht von Chloroformkrystallen.

Nehmen wir auf dieser Oberfläche irgend einen Punkt, in welchem sich gerade die Bildung eines Elementarkrystalles vollzieht.

Ziehen wir durch diesen Punkt eine Tangente an den inneren Cylinder, so sehen wir, dass die ausstrahlende Wärmewelle in zwei gleiche Teile geteilt wird: eine halbkugelförmige Welle verbreitet sich in den entstandenen Krystall hinein, die andere geht in der Flüssigkeit weiter.

Betrachten wir die beiden in Betracht kommenden möglichen Fälle nach einander:

Wenn der Krystall und die Flüssigkeit adiatherman oder nur schwach diatherman sind, so wird die bei dieser Krystallisation entstehende Strahlung fast unmittelbar, nachdem sie in den Krystall eingetreten ist, absorbiert.

Nur durch Leitung wird diese Wärme langsam durch den Krystall nach der äusseren, kälteren Seite übergehen.

Der Krystall, welcher in seinem Innern einen beständigen Wärmezufluss erfährt, wird daher an seiner inneren Oberfläche, an welcher er sich bildet, die obere seiner Konstitution entsprechende Grenztemperatur annehmen.

Die krystallbildende Flüssigkeit empfängt durch die Oberfläche, welche den sich bildenden Krystall berührt, ebenfalls strahlende Wärme.

Die ersten Schichten absorbieren bei der Berührung mit dem Krystall die Wärmestrahlen fast im Moment der Krystallisation und verwandeln die latente Wärme in wirksame Wärme.

Diese Strahlung wird notwendigerweise durch die Wärmeleitung des Krystalles, der sich soeben gebildet hat, weggeführt; denn sonst würde die Temperatur der Flüssigkeit über die Grenztemperatur der Krystallisation steigen, und die erzeugte Wärme würde von selbst die erhaltene Wirkung vernichten, den Krystall schmelzen und die Fortsetzung der Erscheinung verhindern.

Also muss in diesem Falle der Krystall durch Leitung in jedem Augenblick die gesamte Wärme hindurchlassen, welche durch den Sturz der flüssigen Moleküle erzeugt wird, die sich in einen festen Körper verwandeln und in wirksamer Weise die latente Krystallisationswärme freigeben.

Wegen der Adiathermanität der Krystalle und der Flüssigkeit wird die gesamte erzeugte Wärme, fast bei der Berührung der Wände, in wirksame Wärme verwandelt und entfernt, während die nicht erstarrte Flüssigkeit die Grenztemperatur, welche der betreffenden Krystallisation entspricht, die ganze Zeit behält.

Das ist auch die rationelle Erklärung der Beständigkeit des Nullpunktes beim Gefrieren des Wassers, wie niedrig auch die Temperatur um ein Probiergläschen mit gefrierendem Wasser sei.

Es ist zu bemerken, dass bei der Hypothese, auf welche wir uns beim Studium der Krystallisation der adiathermanen Flüssigkeiten gestützt haben, die Schnelligkeit der Krystallisation nur mit der Erniedrigung der umgebenden Temperatur variiert. Der Nullpunkt für das Wasser, der Erstarrungspunkt anderer Flüssigkeiten bleiben während der ganzen Dauer des Vorgangs, bis zur Erschöpfung des letzten Flüssigkeitstropfens, fest und konstant.

Zur andern Hypothese übergehend werden wir weitgehende Unterschiede gegen den Gang der Krystallisation, welchen wir eben beschrieben haben, feststellen.

Wir nehmen jetzt eine Flüssigkeit, die nebst ihren Krystallen für die dunkle Wärme diatherman sei. Wir wollen ein Probiergläschen damit anfüllen und dasselbe in eine Kälte bringen, deren Temperatur unter dem Krystallisationspunkt gehalten wird.

Der Temperaturabstand zwischen dem Krystallisationspunkt der Flüssigkeit und der Temperatur der Umgebung des Probiergläschens wird hier eine grundlegende Rolle spielen, welche man scharf präzisieren muss; denn diese Thatsache ist neu und in der Experimental-

physik unbekannt, sie konnte nur durch das wiederholte Studium der Wirkung grosser Kälte auf gewisse Flüssigkeiten erkannt werden. Diese Vorgänge sind in einer ersten Reihe von Arbeiten die Ursache grober numerischer Fehler bezüglich der Temperaturen gewesen; dieselben haben uns mehrere Monate hindurch schweres Kopfzerbrechen verursacht, und wir haben sie nur dadurch entfernen können, dass wir das wahre Gesetz, welches die Gesamtheit dieser Erscheinungen beherrscht, erforschten.

Wir beschäftigen uns ganz besonders mit diesem Gegenstand; denn er ist im Gebiet der niedrigen Temperaturen der neueste, sowie der reichste an merkwürdigen Folgerungen und unerwarteten Anwendungen in biologischen Untersuchungen.

Verfolgen wir wieder, wie vorher, die Entstehung eines Krystalls: Die unabhängigen flüssigen Moleküle stürzen aufeinander, und dabei verringert sich die Weite ihrer Schwingungen im Verhältnis der Energieverluste, welche sie erleiden.

Diese Verluste sind hier von zweifacher Art:

1. Die festen Teilchen, welche sich an dem Probiergläschen ansetzen und die Basis des sich bildenden Krystalles sind, empfangen durch den Sturz der elementaren Teilchen Stösse, welche diesen Krystall durch die Zuführung neuer Schichten zu vergrössern streben.

Diese Stösse dringen durch direkte Erschütterung ins Innere und repräsentieren die durch Leitung verlorene Energie- oder Wärmemenge.

Diese Energieumwandlung von innen nach aussen wird proportional dem Temperaturabstand zwischen dem sich bildenden Krystalle und der kalten äusseren Umgebung sein.

2. In demselben Augenblick werden die strahlenden Wärmewellen von jedem elementaren Krystall ausgehen und werden von diesem Punkt einen Teil der erzeugten Wärme mit einer Geschwindigkeit von 300 000 km pro Sekunde nach aussen führen. Diese strahlende Wärme wird sich nicht mehr, wie vorher, in wirksame Wärme umwandeln, da wir ja die Krystalle als diatherman angenommen haben. Sie wird vielmehr direkt in die kalte Umgebung hinausgehen, wo sie absorbiert wird. Die halbkugelförmige Wärmewelle, welche senkrecht zur Tangente des Probiergläschens in die Krystalle geht, verbreitet sich also auf zwei durchaus verschiedenen Wegen: Ein Teil durchdringt durch Leitung die Wände sehr langsam, der andere Teil durchschreitet die gebildeten Schichten fast augenblicklich.

Die andere halbkugelförmige Wärmewelle geht nach der Mitte des Probiergläschens; diese Welle durchdringt die Flüssigkeit,

ohne sich unmittelbar in wirksame Wärme zu verwandeln; wenn die Flüssigkeit nicht absolut diatherman ist, so wird sich diese Umwandlung längs des Wärmestrahles allmählich vollziehen.

Die ganze Masse der Flüssigkeit wird also durch die vereinigte Wirkung aller Wärmestrahlen, welche von allen Punkten des Umfanges des Probiergläschens ausgehen, erwärmt werden; die so erhaltene Wärme wird die Wirkung aller Wellenlängen sein, die durch den Zusammensturz der flüssigen Moleküle während der Krystallisation hervorgerufen werden.

Diese konstante Quelle von Wärme, welche beim Durchschreiten der Flüssigkeit allmählich wirksam wird, erhöht die Temperatur der Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Werte, welcher automatisch reguliert wird.

Die zugeführte Wärme muss der verlorenen gleich sein; dann ist die Temperatur konstant.

Also einerseits, je schneller, intensiver die Krystallisation vor sich geht, um so beträchtlicher ist die Zuführung von Wärmewellen zur Flüssigkeit. Anderseits, die Schnelligkeit der Krystallisation wird vermehrt, wenn man die Temperatur der Umgebung erniedrigt.

Also wir sehen im ersten Stadium: Einer Vergrösserung in dem Temperaturabstande zwischen der Umgebung und der Flüssigkeit wird unmittelbar entsprechen eine Vermehrung der Wärmemenge, welche die Flüssigkeit empfängt und zum Teil zur Erhöhung der Temperatur benutzt.

Wir können daraus sehen, dass man zur Erhöhung der Temperatur der nicht erstarrten Flüssigkeit in der Mitte des Probiergläschens die Temperatur der Umgebung weit unter den Krystallisationspunkt erniedrigen muss.

Aber die Flüssigkeit und ihre verschiedenen Moleküle senden ebenfalls Wärmeschwingungen als Ätherwellen aus; diese Wellen verwandeln sich ihrerseits in den Krystallen zum Teil in wirksame Wärme während sie mit dem Überschuss ihren Weg bis in die kalte Umgebung fortsetzen, da ja die ins Auge gefassten Körper mehr oder weniger diatherman sind.

Also einer grösseren Temperaturerniedrigung der Umgebung wird eine intensivere Strahlung der flüssigen Moleküle entsprechen.

Zu diesen Überlegungen wollen wir noch die folgenden hinzufügen:

Das Emissionsvermögen der Körper ist gleich ihrem Absorptionsvermögen für dieselbe Wellenart; daher wird die Strahlung jedes flüssigen Moleküls um so geringer werden, je grösser die Diathermanität der Flüssigkeit wird.

Wir müssen also annehmen, die Phänomene in folgender Ordnung vor sich gehen zu sehen.

Man nimmt eine für die beobachtete Wärme diathermane Flüssigkeit und taucht ein Thermometer hinein. Dann bringt man das Ganze in eine Umgebung von derselben Temperatur, wie die Flüssigkeit hat, und kühlt die Umgebung allmählich langsam ab, ohne jemals ihre Temperatur plötzlich zu erniedrigen, so dass sich immer das thermische Gleichgewicht herstellen kann.

Erste Phase. Die Temperatur der Umgebung sinkt, und das in der Flüssigkeit im Innern des Probiergläschens befindliche Thermometer folgt ihr in einem sehr geringen Abstande, weil man ja Wärme entziehen muss.

Je langsamer man die Wärme entzieht, um so geringer ist dieser Temperaturabstand.

Diese erste Phase ist deutlich durch den Krystallisationspunkt begrenzt; an diesem müssen beide Thermometer, das in der Umgebung und das in der Flüssigkeit, dieselbe Temperatur anzeigen, wofern man langsam genug verfährt.

Zweite Phase. Man fährt mit der Temperaturerniedrigung der Umgebung fort. Denn prägt sich die Krystallisation deutlicher aus, die nicht erstarrte Flüssigkeit bekommt Wärmezufuhr, und man muss in ihr ein geringes Ansteigen der Temperatur bemerken.

Das Ende dieser zweiten Phase ist erreicht, wenn bei einer kleinen Temperaturdifferenz die Wärmezufuhr infolge der schnellen Krystallisation durch einen gleich starken Strahlungsverlust der Flüssigkeit selbst ausgeglichen wird.

Dritte Phase. Die dritte Phase kann je nach den physikalischen Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten sehr verschieden sein:

Bei einer weiteren Temperaturerniedrigung der Umgebung wird entweder die Strahlung der Flüssigkeit oder der Wärmezufluss zufolge der Krystallisation überwiegen.

Man wird daher erwarten können, das Thermometer in der Flüssigkeit steigen oder fallen oder stationär bleiben zu sehen.

Während dieser drei Phasen würde ein Thermometer, das mit den sich bildenden Krystallen selbst in Berührung wäre, immer genau die Temperatur des Krystallisationspunktes anzeigen.

Von diesem Punkte, wo Flüssigkeit und Krystall sich trennen, ausgehend, würde ein Thermometer, das nacheinander durch die einzelnen Schichten der Krystalle geführt würde, immer niedrigere Tempera-

turen zeigen, je näher es der äusseren Umgebung kommt, in der Flüssigkeit dagegen immer höhere.

Die wegführende Kraft der latenten Krystallisationswärme wächst also mit der Diathermanität der Körper und gestaltet einen sehr deutlichen Unterschied zwischen der Temperatur der Flüssigkeit und dem Erstarrungspunkt, welch' letzterer stets auf der Oberfläche des Krystalls selbst, die mit der Flüssigkeit in Berührung steht, vorhanden ist.

Wir wissen jetzt ganz genau, was in dem abgekühlten Chloroform in einer Umgebung von — 83° vorgehen wird. Folgende drei Phasen sind nacheinander zu unterscheiden:

Erste Phase. Wir erniedrigen allmählich die Temperatur der Umgebung von der herrschenden Temperatur bis auf — 83°. Kein Krystall bildet sich, und beide Thermometer, das in der Umgebung und das im Chloroform, haben denselben Gang.

Zweite Phase. Wir erniedrigen die Temperatur der Umgebung von — 63 bis auf — 140°; die Temperatur des flüssigen Chloroforms steigt allmählich von — 83 auf — 67°, bis — 66°.

Dritte Phase. Wir bemerken, dass die Temperatur sehr rasch — 69° erreicht, auf diesem Punkte aber fest konstant bleibt. Sie ist bereits — 70°, wenn die Temperatur der Umgebung — 92° ist.

Sie steigt nur um 3—4°, während die der Umgebung von — 92° auf — 140° sinkt.

Alle diese direkt beobachteten Thatsachen bestätigen das oben dargelegte Gesetz und beweisen, dass das Chloroform, wie übrigens alle Körper, mehr und mehr diatherman werden, wenn ihre Temperatur beträchtlich unter — 70° herabsinkt.

Wenn man das Probiergläschen mit krystallisiertem und flüssigem Chloroform, letzteres von der Temperatur von — 68·5°, in den Refrigerator des ersten Cyklus setzt, welcher auf — 81° gehalten wird, so bemerkt man sofort, was vorgeht.

Die Krystallisation hört auf, die Temperatur fällt auf — 81°, und die gebildeten Krystalle schmelzen, indem die Temperatur des flüssigem Chloroforms schnell sinkt.

Als wir dieselben Experimente mit anderen Flüssigkeiten wiederholten, die wir bei niedriger Temperatur krystallisieren liessen, mussten wir uns auf dieselben Anomalien gefasst machen. Sie boten sich uns in der That dar, bevor wir noch die soeben gegebene theoretische Erklärung gefunden hatten.

Alkohol und Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, gewisse Essenzen,

einige Kohlenwasserstoffe u. s. w., alle diese Flüssigkeiten haben uns dieselben Anomalien deutlich gezeigt, wodurch wir bewogen wurden, grobe numerische Fehler in unseren Beobachtungsjournalen zu verzeichnen. Diese konstanten Abweichungen, die je nach den Versuchsbedingungen wechselten, haben uns veranlasst, ihren Ursachen nachzuspüren um sie gänzlich zu eliminieren.

Folgendes experimentelle Verfahren muss man befolgen, um sich vor all diesen Zufälligkeiten und somit vor falschen Angaben der Krystallisationspunkte der Flüssigkeiten zu schützen.

Man beginnt damit, die Flüssigkeit in der Umgebung abzukühlen, wobei man sehr langsam verfährt:

Man bewegt die Flüssigkeit mit einem gläsernen oder metallenen Stäbchen, das nicht angegriffen wird, hin und her, bis sich die ersten Krystalle gegen die Wände des Probiergläschens oder auch in der Masse der Flüssigkeit selbst bilden, falls diese sich im Zustand der Überschmelzung befand.

Man notiert die Temperatur, welche man im Thermometer in demjenigen Moment, in welchem die ersten Krystalle erscheinen, abliest, und verlangsamt dann möglichst die abkühlende Wirkung der Apparate, ja, lässt die Temperatur sogar wieder steigen, um eine teilweise Schmelzung der gebildeten Krystalle zu konstatieren: *Die wahre Temperatur liegt zwischen diesen beiden Grenzen.*

Im allgemeinen liegen diese beiden Zahlenwerte bei vorsichtigem Verfahren sehr nahe bei einander, sind fast identisch. Indessen haben wir niemals einen ganz festen Temperaturpunkt gefunden, wie bei adiathermanen Flüssigkeiten.

Unterhalb -70^0 variiert die Temperatur sehr wohl um einen halben bis einen ganzen Grad.

In dieser methodischen Weise haben wir die Kurven der Krystallisationspunkte der hauptsächlichsten Säuren nach ihren Konzentrationsgraden, der Alkoholhydrate u. s. w. hergestellt; diese Arbeiten werden in kurzem mit allen erforderlichen Einzelheiten veröffentlicht werden.

Wir haben auch bemerkt, wenn man krystallisiertes Chloroform nimmt, welches im Innern noch Flüssigkeit enthält, dass die Temperatur, welche durch das im flüssigen Chloroform stehende Thermometer angezeigt wird, fast unmittelbar steigt, wenn man das Probiergläschen den Sonnenstrahlen aussetzt.

Die Sache erklärt sich einfach: denn die Diathermanität dieser Stoffe, welche schon für die dunkle Wärme ziemlich gross ist, ist noch viel grösser für die leuchtende.

Die Sonnenstrahlen durchdringen die ganze Masse und verwandeln sich in den Krystallen sowie in der Flüssigkeit in wirksame Wärme; denn die Diathermanität ist keine vollkommene, keine totale.

Im Innern der Krystalle steigt die Temperatur nicht über — 83°; aber in der Flüssigkeit steigt sie rasch und kann die unwahrscheinliche Höhe von — 50° und selbst von — 40° oder — 34° erreichen.

Wenn man das Chloroform bewegt, schmelzen die Krystalle sehr schnell, und man sieht die Temperatur der Flüssigkeit merklich sinken, ohne jedoch — 83° zu erreichen, sondern sie bleibt immer höher.

Aus der Gesamtheit der Erscheinungen ergeben sich bestimmte Vorschriften für alle Versuche bei niedrigen Temperaturen, wenn man scharfe Beobachtungen machen und die Temperaturen genau kennen will. Man muss immer langsam verfahren, die Flüssigkeiten bewegen, während sie den niedriger werdenden Temperaturen ausgesetzt sind, damit keine Überschmelzung eintritt; ferner muss man sehr streng jede Zufuhr von dunkler und besonders von leuchtender Wärme vermeiden; denn diese anormale, variable Wärmezufuhr, welche man unmöglich messen kann, fälscht gänzlich alle an den Thermometern abgelesenen Werte.

Indem wir gegen die unaufhörlichen Schwierigkeiten kämpften, lernten wir allmählich ihre Ursachen kennen und eliminieren, ohne dass uns dies jedoch bereits in jedem Falle gänzlich gelungen ist.

Physiologische Wirkungen, Frigotherapie.

Die vorhergehenden Untersuchungen setzen uns in den Stand, ein ganz anderes Problem anzugreifen, das eine wichtige Wirkung in der Heilkunst haben kann; man kann es Frigotherapie nennen, oder die physiologische Wirkung der Strahlung bei niedriger Temperatur auf die Lebewesen.

Präzisieren wir zunächst die Frage, indem wir uns an das erinnern, was über die Diathermanität der Körper für lange Wellen, welche den niedrigen Temperaturen entsprechen, gezeigt worden ist.

Was wird z. B. mit einem warmblütigen Tiere geschehen, wenn man es in eine sehr kalte Umgebung bringt, deren Temperatur auf — 100 bis — 110° gehalten wird, sowohl wenn man es aller Hüllen beraubt, als auch, wenn es mit Kleidern und dicken Decken eingehüllt ist, welche man gewöhnlich sehr warm nennt?

In beiden Fällen werden sich sehr verschiedene Folgen für das Lebewesen bemerkbar machen.

Wir wollen versuchen, die Sache theoretisch vorher zu bestimmen,

Erster Fall. Wir setzen einen Hund in einen Kälteschacht, dessen Temperatur auf — 100 bis — 110° gehalten wird, ohne ihn mit Flaum oder Decken zu umgeben.

Dieser Hund verliert Wärme und hat infolgedessen die Kälteempfindung in der Haut.

Bekanntlich schützt das physiologische Gleichgewicht alle Lebewesen in wunderbarer und unerklärlicher Weise gegen jede Störung, welche die Existenz bedroht.

Diese unbewusste Eigentümlichkeit, dieser schützende Faktor, übt bei jedem Organismus unmittelbar Reflexwirkungen aus; die vasomotorischen Nerven kontrahieren gewisse peripherische Muskeln, und sogleich wird die Zirkulation in den Extremitäten, besonders der Haut, stark geändert.

Es bildet sich gleichsam eine tote Schicht, welche bei niedrigerer als der normalen Temperatur den inneren Schichten zum Schutze dient.

Gleichzeitig verstärkt und beschleunigt sich die Herzthätigkeit; die Respiration wird eine erhöhte. Das in der Lunge im Blute festgehaltene Quantum Sauerstoff wird ein grösseres.

Die Verdauungsfunktionen sind in starker Thätigkeit, und es entstehen Ausscheidungen aus den Bindegeweben, welche die allgemeine Ernährung unterstützen. Die Drüsen, wie die Leber, die Bauchspeicheldrüse u. s. w., sondern stärker ihren Saft ab, welcher die Verdauung befördert.

Der ganze Organismus richtet sich unmittelbar für den Kampf ein; einerseits bewirkt die Hautthätigkeit alle wichtigen Zirkulationsveränderungen durch Reflexwirkung der Haut, andrerseits erhalten die Verbrennung und Ernährung des Körpers einen neuen Schwung.

Man kann schwerlich direkt entscheiden, ob die Hautthätigkeit allein alle diese Erscheinungen als Reflexbewegungen herbeiführt, oder ob der Wärmeverlust, welchen der Organismus erleidet, unabhängig von den Hauteinwirkungen selbst, die wesentliche Ursache dieser Kompensationserscheinungen ist.

Auf den ersten Anblick erscheint es unmöglich, ein warmblütiges Tier abzukühlen, ohne mit der Haut zu beginnen. Aber es ist sehr schwierig zu erkennen, was von der immer vorhandenen peripherischen Thätigkeit, und was von der erzeugten Wirkung auf die Zentralorgane herrührt.

Die physiologischen Wirkungen, welche wir eben erwähnt haben,

sind besonders von den Naturforschern studiert worden, welche die Tiere durch kalte Bäder abgekühlt haben.

Dieses interessante Studium bildet die wissenschaftliche Basis der Hydrotherapie, einer Heilmethode für zahlreiche Krankheiten, welche seit den ältesten Zeiten ausgeübt wird.

Jedermann kennt die Reaktion nach einem kalten Bade, welche nur die natürliche Folge der plötzlichen Abkühlung an der äusseren Oberfläche des Körpers ist.

Wenn diese Abkühlung nicht zu lange dauert und nicht zu stark ist, findet der Organismus in sich selbst die genügenden Elemente zum Widerstand.

Wenn dagegen die Wirkung zu lange andauert und Erkältung eintritt, so zeigen sich schwere Störungen im Organismus, und das Leben des betreffenden Wesens ist gefährdet.

Wir haben früher veröffentlicht[1]), was mit einem Hunde geschieht, welcher in einem Kälteschacht bei — 100° der direkten Ausstrahlung unterworfen wird. Er behält seine innere Temperatur fast während zwei Stunden konstant; gleichzeitig erfrieren nach einander alle Extremitäten, die Ohren, die Pfoten, der Schwanz; nach einigen Minuten ist dann der Kampf zu Ende geführt und das Tier stürzt, wie vom Blitze getroffen, zusammen.

In diesen Versuchen ist die Hautthätigkeit mangels genügender Hüllen ausserordentlich stark gewesen.

Betrachten wir jetzt den zweiten Fall:

Zweiter Fall. Wir wollen einen sehr schlechten Wärmeleiter um das warmblütige Tier legen und es in einen Raum bringen, dessen Temperatur konstant bis auf — 110° erniedrigt wird.

Nehmen wir einen guten Pelz, Watte, möglichst weiche Decken; dann lassen wir den Hund mit der Schnauze an der äusseren Luft, damit er atmosphärische Luft von der umgebenden Temperatur atmet, und nur mit dem Körper in dem abgekühlten Raume sei.

Er ist also vollständig mit einer schützenden Hülle umgeben und atmet die äussere Luft. Bestimmen wir zunächst die thermischen Umstände, unter welchen sich dieses Tier befindet.

Während die Temperatur des Kälteraumes von 0° auf — 60° sinkt, wird das gut geschützte Tier nichts oder fast nichts spüren; also ist keine Reaktion zu erwarten. Aber von — 60° bis — 110° wird die

[1]) Arch. des sciences physiques et naturelles, Oktober 1893.

Sache anders; denn die Strahlungsgesetze bei niedriger Temperatur machen sich geltend und ändern durchaus die Wirkung der Abkühlung.

Das warmblütige Tier sendet, wie wir vorher gesagt haben, Wärmestrahlen aller Art aus, deren Wellenperioden vom absoluten Nullpunkt bei — 273° bis zur Temperatur + 37·5° reichen.

Wenn wir über ein völlig diathermanes Steinsalzprisma verfügten, sowie über ein Auge, das für diese Schwingungen im ultraroten Spektrum empfänglich wäre, so würden wir deutlich alle diese Wärmefarben sehen, deren Summe auf der Haut die lau genannte Empfindung bei 37·5° erregt.

Wir können auch ohne dies vollständig die Erscheinungen verfolgen, obwohl wir sie durch kein gegenwärtig bekanntes Instrument sichtbar zu machen im stande sind.

Folgendes wird sich ereignen:

Sobald die Temperatur der kalten Umgebung — 70° erreicht hat, wird sie nur noch Wärmeschwingungen zwischen — 273° und — 70° aussenden können.

Anderseits sendet das warmblütige Tier Wärmewellen aus, von denen die zwischen + 37·5° und — 70° fast ganz durch die schlechten Wärmeleiter, mit welchen es eingehüllt ist, zurückgehalten werden, während die zwischen — 70° und — 273° diese selben Substanzen ohne Hindernis durchschreiten.

Wir stossen hier auf die Grenztemperatur, bei welcher Decken, Flaumfedern, Pelze u. s. w. Schutz gewähren.

In der That werden alle von dem Tiere ausgesandten Wärmewellen entweder in dem Inneren seines Mantels zurückgehalten, und es friert nicht, oder mit der äusseren Umgebung ausgewechselt, welche ihm ebensoviel Wärme zurückgiebt, als von ihm fortgeht.

Von + 37·5° bis — 70° tritt Absorption der Strahlen durch die schlechten Wärmeleiter ein; die Strahlen von — 70° bis — 273°, welche der Hund aussendet; gelangen in die kalte Umgebung. Dagegen strahlt auch diese von der Peripherie gegen das Zentrum Wärme von — 70° bis — 273° aus und giebt alles zurück, was sie empfängt.

Es findet also weder ein Verlust noch ein Gewinn statt, wenn man die Hüllen bei — 70° noch als vollständigen Schutz betrachtet, was allerdings übertrieben ist.

Von dieser Temperatur an wird die Erscheinung eine vollständig andere.

Nehmen wir die Umgebung auf — 110° abgekühlt an, so sendet sie nur noch Wärmewellen von — 273° bis — 110° aus.

Der Hund strahlt sein ganzes Wärmespektrum, das zwischen — 70° und — 273° liegt, durch die schützenden Mäntel hindurch.

Man erkennt also unmittelbar den Verlust, welchen das Tier erleidet:

Alle Wärmestrahlen, welche im allgemeinen Spektrum auf die Wellenlängen zwischen — 70° und — 110° fallen, werden von dem Tiere ausgesendet, durchschreiten die schützenden Mäntel und werden in der kalten Umgebung ohne Ersatz absorbiert.

Das ist eine bemerkenswerte Ursache, welche dem Tiere Wärme entzieht, ohne dass hierbei die Haut direkt in Thätigkeit tritt.

Wir haben durch die Analogie der Erscheinungen erkannt, dass die relativ warmen Wellen durch den schützenden Mantel absorbiert und zurückgehalten werden; daher würde die wohl geschützte Haut nicht das eigentliche Kältegefühl empfinden, welches ja gerade durch den Mangel dieser Wärmewellen in der Nähe der Bluttemperatur charakterisiert ist.

Die Abkühlung des Tieres geschieht in dem gegenwärtigen Falle in der ganzen Masse seines Körpers, welcher ja für diese langen Wärmeschwingungen diatherman ist.

Da jedes Molekül der Muskeln, des Blutes, der Knochen u. s. w. der Sitz dieser Wärmewellen ist, welche mit Leichtigkeit durch alle schützenden Hüllen hindurchgehen, so erkennt man, dass der Energie- oder Wärmeverlust von der Gesamtheit dieser Moleküle erlitten wird, wobei fast jedes soviel verliert, als das andere.

Da die Diathermanität der Gewebe keine vollständige ist, so empfangen die Zentralorgane einen Teil der ausgesandten Wärmewellen, der in den Oberflächengeweben absorbiert wird, zurück; daraus folgt, dass die äusseren Schichten ein wenig mehr Wärme verlieren, als die tiefer gelegenen Partien. Doch wird dieser Unterschied um so kleiner sein, je niedriger die Temperatur der äusseren Umgebung ist.

Durch diese Anordnung kann man also, was anscheinend unmöglich ist, ein warmblütiges Tier abkühlen, ohne ihm speziell auf der Haut irgend einen Frostschauer, irgend ein Kältegefühl hervorzurufen.

Das experimentelle Studium der physiologischen Vorgänge bei einem solchen Tiere ist um so interessanter, als in der Natur in den uns bekannten klimatischen Verhältnissen kein Lebewesen je in solche Lage versetzt werden kann.

Bekanntlich ist in Labrador, in Sibirien, in den nördlichsten und südlichsten Gegenden das Thermometer niemals unter — 50° oder — 52°

gesunken; es ist immer in Temperaturen geblieben, die hinreichend hoch sind, dass das starke Pelzwerk der Tiere dieser Gegenden sie hinlänglich gegen die besondere Ausstrahlung schützt, welche bei unserem warmblütigen Versuchstiere stattfindet.

Also, wie wir schon vorher gesagt haben, jedes Wesen besitzt als physiologische Eigentümlichkeit eine Art unbewusster, sehr intelligenter Steuerung, welche allemal, wenn eine Störung die Existenz dieses Wesens bedroht, den speziellen Organen sehr klare Befehle, oft mit peremptorischer Stimme, erteilt. Die dadurch in Bewegung gesetzten Funktionen bilden eine rationelle Kompensation, eine Art unmittelbaren Gegengiftes gegen den schädlichen Angriff auf das Individuum.

Man betritt einen zu heissen Saal, man transpiriert, man macht etwas zu heftige Bewegungen, sofort beschleunigt sich die Respiration und Zirkulation; hat man etwas für den Magen Schädliches gegessen, so wirft man aus u. s. w.

Durch die schönen Untersuchungen Darwins, welche in den letzten dreissig Jahren alle Naturwissenschaften gefördert haben, ist gezeigt worden, dass alle Organe schrittweise unter der wiederholten Einwirkung derselben Vorgänge und durch Vererbung, d. i. Fortsetzung der von einem Individuum langsam gewonnenen Erfahrung durch seine Nachkommen, sich modifizieren.

Nun hat bis jetzt bei allen Kämpfen der lebenden Organismen gegen die Kälte die Haut, die zuerst durch die äussere Einwirkung in Mitleidenschaft gezogen wird, die Reflexbewegungen veranlasst.

Die kalte Luft, das kalte Wasser, der Schnee, der Tau, die nächtliche Strahlung, das sind die einzigen Ursachen, welche den Organismus aller warmblütigen Wesen daran gewöhnt haben, auf die Kälte zu reagieren, und welche die Reflexthätigkeiten zur natürlichen Verteidigung bestimmt haben.

Was wird jetzt geschehen, wenn man ein warmblütiges Tier ohne Präzedens, plötzlich in den Kampf mit ernsthaft das Leben gefährdenden Störungen setzt, die bisher unbekannte Wirkungen ausüben und keine der bekannten Empfindungen hervorrufen, welche notwendig sind, um eine schützende Reflexthätigkeit zu veranlassen?

Die gestellte physiologische Frage ist so anziehend, so reich an Folgen, die zum Teil die höchsten Probleme der Philosophie betreffen, dass ich nicht zögerte, sogleich an mir selbst den Versuch zu machen, nachdem ich es an einem Hunde probiert hatte.

Der Hund zeigte nur deutliche Symptome eines starken Hungers,

nachdem er nach einem Aufenthalt von 10 bis 15 Minuten aus dem Apparat herausgelassen war.

Da ich hierdurch keine Antwort auf die sich darbietenden zahlreichen Fragen empfing, in betreff der Empfindungen und Einflüsse der Strahlung auf unser gesamtes Nervensystem, entschloss ich mich, in den Kälteschacht zu steigen, natürlich mit warmen Kleidern und einem vorzüglichen Pelz versehen.

Um die Bedingungen dieses Versuches genau darzulegen, gebe ich folgende Einzelheiten:

Ich bediente mich meines grossen Refrigerators, dessen Temperatur leicht auf — 100° und — 110° gebracht werden kann.

Auf den Boden des Apparates legte ich ein Brett, worauf ich die Füsse bewegen und die Sohlen schlagen konnte, um nicht während meines Aufenthaltes von 8 bis 10 Minuten unbeweglich zu verharren.

Kopf und Schultern steckte ich aus dem Apparate heraus, so dass ich die Luft des Laboratoriums von gewöhnlicher Temperatur atmete.

Nächst diesen Vorbereitungen will ich noch eine besondere Thatsache erwähnen: Seit länger als sechs Jahren leide ich an Magenbeschwerden und Verdauungsstörungen, so dass ich eine Reihe von Gerichten, welche ich früher gerne ass, nicht geniessen kann; diese Magenschmerzen begleiteten jede Verdauung, und oft konnte ich die Nahrung nur mit grosser Schwierigkeit zu mir nehmen, wodurch ich häufig in peinliche Situationen bei Tisch gekommen bin.

Ich wagte mich also nicht ohne eine gewisse Furcht in den Kälteschacht, um dort persönlich die Wirkung der Strahlung bei niedriger Temperatur zu erproben.

Als die Hülle des Schachtes ungefähr auf — 105° gehalten wird, steige ich hinein und beobachte die Atmung und den Puls.

Ich notiere 15$^1/_2$ Atemzüge und 63 Pulsschläge pro Minute.

Ich fühle gar keinen Appetit, diese Empfindung habe ich seit langer Zeit fast vergessen.

In dem Schacht trat ich mit den Füssen nur langsam, mit beiden hintereinander, nur um sagen zu können, dass ich nicht unbeweglich war. Ich hob jeden Fuss etwa 15 cm hoch und liess ihn dann ohne Muskelanstrengung auf das Brett zurückfallen.

Ich machte 42 Fussaufhebungen in der Minute.

In den vier ersten Minuten fühlte ich absolut nichts und machte sich durchaus kein Symptom bemerkbar.

In der fünften Minute fühlte ich ein allgemeines Kitzeln in den

Beinen, den Hüften, und selbst im Innern des Körpers; dieser Eindruck ist undefinierbar und lässt sich nicht allgemein beschreiben.

Gleichzeitig machte sich deutlich ein Wunsch nach Nahrung bemerkbar, ein Anfang dessen, was man Heisshunger nennt.

Der Puls war auf 67 Schläge pro Minute gestiegen; die Respiration auf 19 volle, tiefere Atemzüge als die gewöhnlichen.

Nach acht und einer halben Minute ging ich heraus, ohne irgend ein Kältegefühl an der Haut zu haben, aber ich empfand ein allgemeines Prickeln im ganzen Körper. Ein sehr deutlicher Hunger, der im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Appetit einen fast schmerzhaften Charakter zeigte, begleitete diesen ganzen Zustand.

Einmal aus dem Kälteschacht heraus, machte ich mich auf den Weg nach meiner Wohnung.

Kaum war ich zwei oder drei Minuten gegangen, als sich eine Reaktion einstellte, wie ich sie in meinem Leben noch nach keinem kalten Bade erlitten habe. Der ganze Körper, durchbohrt von unzähligen kleinen spitzen und stechenden Nadeln giebt nur eine schwache Idee von den physiologischen Folgen, als die Zirkulation wieder in den normalen Zustand zurückkehrte. Die Reaktion hat wenigstens eine Viertelstunde gedauert, bevor sie sich beruhigte. Seit länger als sechs Jahren setzte ich mich zum ersten Mal an diesem Tage, den 23. Februar 1894, mit Vergnügen zu Tisch und ass reichlich. Zu meinem grossen Erstaunen fühlte ich mich am Nachmittag fast gar nicht von den Schmerzen gepeinigt, welche mich seit so langer Zeit niemals verlassen hatten.

Im Laufe des Februar und März 1894 habe ich acht weitere Versuche gemacht, wobei die Dauer des Aufenthalts in dem kalten Raume von 8—11 Minuten variierte. Jedesmal hatte ich dieselben Empfindungen und zeigten sich dieselben physiologischen Wirkungen.

Heute habe ich fast ganz die sechs Jahre Leiden und Magenkrampf vergessen, ich esse mit normalem Appetit, ohne in diesem Zeitraum einen einzigen Rückfall gehabt zu haben.

Vom März bis zum Juli 1894 habe ich genau um 10 kg zugenommen, von 66 kg am 1. März bis zu 76 kg, welches mein Gewicht seit Juli ist; dieses Gewicht ist genau dasselbe, wie dasjenige, welches ich im Jahre 1887 hatte.

Genug, dieser Versuch über die Strahlung bei niedriger Temperatur, am lebendigen Körper angestellt und angesichts meines Gesundheitszustandes mit einiger Furcht unternommen, hat sich in ein wunderbares Heilmittel verwandelt, dessen segensreiche Wirkungen ich jeden Tag schätzen kann.

Ich glaube, dass in der Strahlung, welche unter so besonderen Umständen erhalten wird, eine ungeheure Anreizung für alle Ernährungsfunktionen liegt. Alle Organe: der Magen, die Bauchspeicheldrüse, die Leber, das Fett und die Bindegewebe, alles arbeitet und wirkt zusammen, um durch stärkere Verdauung und Verbrennung den erlittenen Verlust wieder auszugleichen.

Die physiologischen Reaktionen sind so lebhaft, dass selbst chronische Leiden dadurch ihre vollkommene Heilung finden können.

In dieser Richtung, scheint mir, muss man weiter forschen.

Ich wünsche und hoffe, dass einige Ärzte diese Methode versuchen möchten; sie sind einfach und leicht auszuführen. Wenn das der Fall wäre, und wenn Kranke, wie ich es war, in dem Kälteschacht Heilung finden, wie ich, so würde einer meiner Träume erfüllt sein, dass die theoretische Physik dem Wohle der Menschheit dient.

Wir werden spezielle Apparate konstruieren, welche ein rationelles und genaues Studium dieser Thatsachen gestatten, sowohl vom klinischen Gesichtspunkte aus, als auch, um die noch ungewissen und numerisch schlecht bestimmten Grundlagen festzustellen.

Institut Raoul Pictet, Berlin.

Die Wirkung
des Wasserstoffs auf Bromsilbergelatineplatten.

Von

Ernst Cohen.

1. Bekanntlich kann aus einer Metallsalzlösung das Metall durch Wasserstoff von genügend hohem Druck ausgefällt werden; meistens aber ist dabei die Gegenwart von Platin eine wesentliche Bedingung[1]).

Der Wasserstoffdruck, bei welchem das Metall aus seiner Salzlösung gefällt wird, lässt sich aus der elektromotorischen Kraft, welche zwischen einer mit Wasserstoff beladenen Palladium- oder Platinelektrode und dem betreffenden Metalle in den Lösungen seiner Salze besteht, berechnen[2]).

So ergiebt sich dieser Druck (für die Normallösungen der betreffenden Salze bei 17°) für

Kupfer	zu	$1{\cdot}8 \times 10^{-13}$	Atmosphären
Quecksilber	„	$6{\cdot}4 \times 10^{-27}$	„
Silber	„	$1{\cdot}3 \times 10^{-27}$	„

Da nun der Druck, welcher nötig ist zum Ausfällen des Silbers aus seinen Salzlösungen, ein so geringer ist, lag es auf der Hand zu untersuchen, ob Wasserstoff unter Atmosphärendruck das Bromsilber in einer Gelatineschicht, wie sie in der Photographie zur Verwendung kommt, zu metallischem Silber reduzieren und eventuell als Entwickler funktionieren kann.

2. Die Versuchsanordnung war folgende:

Eine Bromsilbergelatineplatte (4×4 cm) wurde (im Dunkelzimmer) schräg in eine weithalsige Flasche gestellt, welche mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen wurde.

---

[1]) Tammann und Nernst, Diese Ztschr. **9**, 1. — N. N. Betekoff, Compt. rend. **48**, 442 (1859). — C. Brunner, Pogg. Ann. **122**, 153 (1864). — Cailletet, Compt. rend. **68**, 395 (1869). — Neumann, Diese Zeitschr. **14**, 193.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 904.

Durch eine der Öffnungen steckte man ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche; durch die zweite ein Rohr, welches gleich unter dem Korke endete.

Sodann wurde die Flasche mit einer verdünnten Natronlösung (200 ccm etwa $^1/_{10}$-norm.) beschickt, so dass die Platte vollkommen untertauchte. Dieser Natronlösung wurden in den verschiedenen Versuchen verschiedene Mengen einer zweiprozentigen Platinchloridlösung zugesetzt.

Nachdem die Flasche verschlossen war, setzte man sie in einen Blechcylinder zwecks Abschluss des Lichtes und leitete nun aus einem Kippschen Apparate während längerer Zeit Wasserstoff ein, welcher mittels Natronlösung und Kaliumpermanganat gereinigt war.

3. Die Versuchsergebnisse sind folgende:

a. Sowohl belichtete wie unbelichtete Platten werden nach 15 bis 20 stündigem Durchleiten von Wasserstoff (bei Zimmertemperatur) vollständig geschwärzt (reduziert).

Dass die Schwärzung wirklich von reduziertem Bromsilber (nicht von etwa abgeschiedenem Platin) herrührt, wurde folgendermassen bewiesen:

Die geschwärzte Platte wurde in vier Mal erneuerter Thiosulphatlösung fixiert[1]), die Gelatineschicht vom Glase gezogen, verbrannt und im Rückstand das Silber nachgewiesen.

b. Die Gegenwart von Platinsalz ist eine wesentliche Bedingung; Parallelversuche zeigten, dass bei Abwesenheit von Platin nicht die geringste Spur einer Reduktion (in 15 bis 20 Stunden) eintritt.

c. Schon bei äusserst geringer Konzentration des Platinsalzes ist die Reduktion eine vollkommene; so war in den meisten Versuchen die benutzte Menge Platinchlorid 2 Milligramm in 200 ccm Flüssigkeit und trat dennoch eine vollkommene Schwärzung der Platte ein.

d. Bei Abwesenheit von Wasserstoff tritt durch die platinhaltige Lösung keine Reduktion ein.

Dieser Versuch hebt den Einwand, dass die Schwärzung der Platte nur eine vom Platinsalze veranlasste Erscheinung ist; der Wasserstoff kann offenbar erst das Platin des Platinsalzes an der Platte in Frei-

[1]) Besonders dazu angestellte Versuche hatten ergeben, dass das Bromsilber von einer nicht geschwärzten Platte in dieser Weise vollständig gelöst wird; etwa später zu findendes Silber konnte also nicht von ungenügendem Fixieren herrühren.

heit setzen und dann auf das Bromsilber reduzierend einwirken, wie Bredig in einer jüngst publizierten Arbeit vorausgesagt hat[1]).

Ich füge hinzu, dass es mir auch gelungen ist, wenngleich bis dahin nur einmal, in dieser Weise bei einer in der Camera belichteten Platte das Bild zu entwickeln.

Das Licht spielt hier somit eine besondere Rolle, da die Entwickelung des Bildes und die Schwärzung der Platte mit verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich gehen.

Der Wasserstoff dürfte sich also den photographischen Entwicklern anschliessen, was ein gewisses Interesse bietet für das Studium des Vorganges, welcher sich während des Entwickelns in der photographischen Platte abspielt, eines Vorganges, der in mancher Hinsicht noch viel Unaufgeklärtes darbietet.

---

[1]) G. Bredig, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1894, Nr. 4. — Eders Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik 1895, S. 19.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium.

Zur Theorie des Umwandlungselements ohne metastabile Phase.

Von

J. H. van't Hoff, E. Cohen und G. Bredig.

Wo sich anfangs zwischen Beobachtung und Theorie beim Umwandlungselement in der Form, welche von Cohen gegeben[1]), eine Divergenz zeigte, die erst durch die jüngsten Bestimmungen von Cohen und Bredig[2]) verschwand, hat es vielleicht Wert, auch die neuen in letzterer Arbeit gewonnenen anderweitigen Resultate mit dem Umwandlungselement jetziger Form an der Theorie zu prüfen, damit die anfangs entstandene Unsicherheit völlig zum Verschwinden kommt oder neues, durch die Theorie nicht in Rechnung gezogenes, sich herausstellt. Resultat ist, dass die auf S. 541 der obengenannten Arbeit graphisch dargestellten Ergebnisse theoretisch in sehr befriedigender Weise als Rechenresultat zu erhalten sind.

Zunächst sei der Gang dieser Rechnung im Umriss gegeben:

Die experimentellen Daten beziehen sich auf drei Fälle, alle zwischen 20° und 45° beobachtet, und zwar auf die elektromotorische Kraft des Konzentrationsstromes zwischen einer gesättigten Glaubersalz- oder, oberhalb der Umwandlung, Natriumsulfatanhydridlösung und anderseits, je nach dem Fall, einer Normal-, Halbnormal- oder Viertelnormalnatriumsulfatlösung; so entstanden die respektiven mit I, II und III bezeichneten Ketten, deren elektromotorische Kraft in Millivolt ausgedrückt ist:

	20°	25°	30°	35°	40°	45°
I.	7·1	10·8	16·6	22·2	22·5	23·1
II.	14·2	18·5	24	28·2	28·6	28·7
III.	21	25·6	31·4	35·8	36·7	37·1

Von diesen Ketten ist in erster Linie die als III verzeichnete, mit gesättigter Lösung gegen Viertelnormallösung, rechnerisch verfolgt, weil es sich da um die grössten elektromotorischen Kräfte handelt. Danach ist die Differenz zwischen I und III bestimmt, aus diesen beiden wurde schliesslich II interpoliert.

[1]) Diese Zeitschr. 14, 53.

[2]) Diese Zeitschr. 14, 535.

Berechnung der E. K. in Kette III:

Der Entstehungsmechanismus des galvanischen Stromes ist so gedacht, dass die stärkere Lösung denselben benutzt, um sich zu verdünnen, die verdünntere umgekehrt. Ersteres findet statt, indem sich (negative) SO_4-Ionen mit dem Quecksilber zu Sulfat verbinden. Das Quecksilber wird dadurch negativ elektrisch (wodurch die Richtung des Stroms bedingt ist), die Lösung positiv; durch das Umgekehrte, Aufnahme von SO_4 aus dem Merkurosulfat unter Zurücklassung von Quecksilber, kann die verdünnte Lösung sich zu konzentrieren suchen, ladet sich dabei negativ, und nun findet Elektrizitätsausgleich statt, im Quecksilber durch metallische Leitung, in der Flüssigkeit durch den verbindenden Heber, worin SO_4 nach der konzentrierten (positiv geladenen), Na nach der verdünnten (negativ geladenen) Lösung sich bewegt, je mit der durch die Reibung bedingten Wanderungsgeschwindigkeit von resp. 0·64 und 0·36. Resultat ist, dass, falls sich einerseits ein Kilogrammäquivalent Quecksilber in Sulfat umgewandelt, anderseits abgeschieden hat, 0·36 Kilogrammäquivalent Natriumsulfat, also 0·36 $Na(SO_4)_{1/2}$, von der konzentrierteren in die verdünntere Lösung übergegangen ist.

Die E. K. in Kette III lässt sich nun unter Anwendung der Formel:

$$\frac{d.E}{d.T} = \frac{E-W}{T} \tag{1}$$

berechnen, falls man von der Temperatur, wo $E = 0$ ist, ausgeht und dann für nicht zu grosse Intervalle, worin $\frac{d.E}{d.T}$ als konstant angenommen werden darf, summiert.

Die Temperatur, wo $E = 0$, ist offenbar die, wo die gesättigte Glaubersalzlösung viertelnormal wird; sie liegt so niedrig, dass sie sich, wegen vorherigen Auftretens des kryohydratischen Punktes, der Beobachtung entzieht, lässt sich aber mit ziemlicher Schärfe berechnen, unter Anwendung der für verdünnte Lösungen nachgewiesenen Formel:

$$\frac{d.\log C}{d.T} = \frac{A}{T^2} \tag{2}$$

worin C die Konzentration, A eine mit der Lösungswärme zusammenhängende Grösse, die sich in kleinen Temperaturintervallen wenig verändert.

Nun lösen 100 g Wasser nach Löwel bei 0° und 10° resp. 5·02 und 9 g Natriumsulfat, also

$$\log\frac{9}{5{\cdot}02} = A\left(\frac{10}{273{\cdot}283}\right) \tag{3}$$

und gesucht wird die Temperatur (x unterhalb 0°), wo die gesättigte Lösung $^1/_4$-normal ist, also 100 g Wasser ungefähr $\frac{71}{40}$ Natriumsulfat halten, somit:

$$\log \frac{5\cdot02}{^{71}/_{40}} = A \frac{x}{273\,(273 - x)}.$$

Durch Eliminiren von A ergiebt sich $x = 16\cdot2$, also $E = 0$ bei $-16^0\,2$.

Um jetzt von hier aus bis 20°, wo die Beobachtungsdaten anfangen, die Grösse der E. K. zu bestimmen, genügt es $\frac{dE}{dT}$ in ziemlich grossen Intervallen, bei $-16^0\,2$, bei 0°, 10° und 20°, zu bestimmen, da sie sich wenig ändert. Es handelt sich dabei wesentlich um W in Gleichung (1), d. i. um die Wärme, welche entwickelt wird, falls der Vorgang stattfindet, welcher den Strom erzeugt, Übertragung also von 0·36 $Na(SO_4)_{1/2}$ aus der gesättigten Lösung, die durch $Na(SO_4)_{1/2}aH_2O$ vorgestellt sei, in die $^1/_4$-normale $Na(SO_4)_{1/2}$ 222·4 H_2O.

Diese Wärme lässt sich in drei Teile zerlegen:

1. W_1 entwickelt durch das Entnehmen von $Na(SO_4)_{1/2}aH_2O$ und Zurückgeben von aH_2O, welches sich nach der Gleichung:

$$\frac{a}{a-5}\,Na(SO_4)_{1/2}\,5\,H_2O + aH_2O = \frac{a}{a-5}\,Na(SO_4)_{1/2}aH_2O$$

sättigt. Es handelt sich dabei also um Lösungswärmen, die für die Menge $Na(SO_2)_{1/2}.5\,H_2O$ bestimmt sind auf:

bis 400 H_2O	200 H_2O	100 H_2O	50 H_2O	25 H_2O	7·8 H_2O
— 9430	— 9380	— 9255	— 9021	— 8689	— 7495

Die ersten Zahlen rühren von Thomsen her, die letzte ist aus Cohens Bestimmung der Schmelzwärme (— 8254) und Thomsens der Hydratationswärme (9610) erhalten.

2. W_2 ist die Verdünnungswärme von $Na(SO_4)_{1/2}aH_2O$ auf $Na(SO_4)_{1/2}$-222·4 H_2O, sie ist ebenfalls obigen Zahlen zu entnehmen.

3. W_3 ist die Wärme, entwickelt, falls einer sehr grossen Menge einer $^1/_4$-Normallösung 222·4 H_2O entnommen werden; dieser Wert ist positiv, während W_1 und W_2 negativ sind, und stellt sich auf ungefähr $\frac{9430 - 9380}{200}\,222\cdot4 = 56$ heraus.

Legen wir jetzt folgende kleine Tabelle an:

Temp.	a (Löwel)	W_2	W_1	(E)	$\frac{dE}{dT}$
— 16·2°	222·4	0	— 9602	0	0·58
0	78·6	— 234	— 9773	9·4	0·60
10	43·8	— 450	— 10086	15·4	0·63
20	20·3	— 1023	— 11096	21·7	0·72

Etwas genauer ist vielleicht das Resultat, falls jetzt die Temperaturkoëffizienten etwas anders benutzt werden, wie aus folgender Rechnung erhellt:

$$E_{20^0} = 0{\cdot}59.16{\cdot}2 + 0{\cdot}615.10 + 0{\cdot}675.10 = 22{\cdot}5$$

statt des gefundenen Wertes 21.

Verfolgt man jetzt die Kurve bis zu 33·2°, wo Cohen und Bredig die Umwandlung in Anhydrid fanden, so ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Temperaturkoëffizient allmählich stärker mit der Temperatur anwächst und man also zwischen etwas engeren Grenzen denselben ermitteln muss, entsprechend folgender Tabelle:

Temp.	a	W_2	W_1	E	$\frac{d.E}{d.T}$
20°	20·3	— 1023	— 11096	22·5	0·72
25	14·1	— 1453	— 12292	27·1	0·8
30	9·86	— 1748	— 15496	32·9	0·99
32·6	7·8	— 1891	— 20879	36·3	1·27

Wiederum etwas genauer sind vielleicht die durch die Mittelwerte des Temperaturkoëffizienten gefundenen Zahlen, welche hier neben den experimentellen Daten folgen:

Temp.	E gef.	E ber.
20°	21	22·5
25	24·8	26·3
30	31·4	30·8.

Wird jetzt mit dem Mittelwert zwischen 30 und 33·2°, also mit 1·16 bis zu 33·2° hinauf gerechnet, so entsteht 34·5.

Von jetzt an, wo die Umwandlung in Na_2SO_4 stattgefunden hat, erfährt $\frac{d.E}{d.T}$ eine plötzliche Änderung, durch diejenige von W_1; daher wird jetzt die Wärme entwickelt bei Lösung von $Na(SO_4)_{1/2}$, welche Lösungswärme sich der obigen Tabelle für $Na(SO_4)_{1/2}5H_2O$ entnehmen lässt unter Zusatz von 9610, der Hydratationswärme von $Na(SO_4)_{1/2}$ nach Thomsen. So wird erhalten:

Temp.	a	W_2	W_1	E	$\frac{d.E}{d.T}$
33·2°				34·5	
35	7·91	— 1883	+ 2107	34·8	0·101
40	8·08	— 1872	+ 2095	35·3	"
45	8·26	— 1859	+ 2083	35·8	"

Da der Temperaturkoëffizient jetzt sich kaum ändert, können diese E-werte sofort neben die beobachteten gestellt werden:

Temp.	E gef.	E ber.
35°	35·8	34·8
40	36·7	35·3
45	37·1	35·8

Die Kette III mit gesättigter Lösung gegen eine $^1/_4$-Normallösung lässt sich also vollkommen durch die Rechnung zurückfinden. Hier schliesst sich dann auch die Kette I mit 1-Normallösung an, indem die Differenz zwischen beiden E. K. bei 20° 21 — 7·1 = 13·9

„ 45 37·1 — 23·1 = 14

sich ebenfalls aus der Betrachtung der Temperatur ergiebt, wobei für diese Kette $E = 0$ wird, der Temperatur also, wobei die gesättigte Lösung eben normal wird. Dafür ist nur obige Gleichung (3), welche die Änderung der Konzentration mit der Temperatur ergiebt:

$$\log \frac{9}{5{\cdot}02} = A\left(\frac{10}{273.283}\right)$$

zu kombinieren mit:

$$\log \frac{9}{7{\cdot}1} = A\left(\frac{1}{273+x} - \frac{1}{283}\right),$$

woraus $x = 5{\cdot}8°$.

Nun ist bei dieser Temperatur die E. K. der $^1/_4$-norm. Kette nach obigem: $E_{5.8} = 0{\cdot}59.16{\cdot}2 + 0{\cdot}609.5{\cdot}8 = 13{\cdot}1$

und so entsteht, abgesehen von der kleinen Änderung, welche diese Differenz mit der Temperatur erfährt:

Temp.	*E* gef.	*E* ber.	do. mit Temp.-Korr.
20°	7·1	9·4	8·7
25	10·8	13·2	12·3
30	16·6	17·7	16·6
35	22·2	21·7	20·4
40	22·5	22·2	20·7
45	23·1	22·7	21

also ebenfalls sehr befriedigend, während die Übereinstimmung noch etwas besser wird, falls, wie in der vierten Kolumne, berücksichtigt wird, dass die Differenz der zwei Ketten, resp. normal und $^1/_4$-normal, wie bei einer Konzentrationskette für verdünnte Lösungen, der absoluten Temperatur proportional ist.

Schliesslich lässt sich die Kette II mit der halbnormalen Lösung, wie es die Theorie bei derartig verdünnten Lösungen verlangt, berechnen als Mittelwert von normal und viertelnormal, wobei folgendes entsteht:

Temp.	*E* gef.	*E* ber.
20°	14·2	15·6
25	18·5	19·3
30	24	23·7
35	28·2	27·6
40	28·6	28
45	28·7	28·4

Sämtliche Daten sind also berechenbar mit einer Maximalabweichung von 2 Millivolt.

Amsterdam, 12. Januar 1895.

Über
Reduktion von Wägungen auf den luftleeren Raum.

Von

P. Schottländer.

Um bei chemischen Bestimmungen das Gewicht einer in einem Gefäss abgewogenen Substanz auf den leeren Raum zu reduzieren, wird das reduzierte Gewicht gewöhnlich auf eine Einheit bezogen, die man als denjenigen Zug definieren kann, welchen die Masse eines richtigen 1 g-Stückes am betreffenden Hebelarm der Wage unter den sonst obwaltenden Verhältnissen ausüben würde, wenn sich das 1 g-Stück im Vakuum befände. Diese Einheit soll im folgenden der Kürze halber mit Vakuumgramm bezeichnet werden.

Wenn es sich aber, wie bei den meisten chemischen und auch vielen physikalischen Bestimmungen, nur darum handelt, das Gewichtsverhältnis verschiedener Körper zu ermitteln, so ist es bei weitem zweckmässiger und in den meisten Fällen von ausreichender Genauigkeit, unter Annahme der Konstanz der mittleren Luftdichte das reduzierte Gewicht auf das Gewicht eines in Bezug auf die übrigen Gewichtstücke des Satzes richtigen 1 g-Stückes in Luft dieser mittleren Dichte als Einheit zu beziehen, welche wir zum Unterschied von der obigen als Luftgramm bezeichnen wollen. Dann ist weder die Kenntnis des Volums erforderlich, welches das Material des Gefässes einnimmt, noch die Kenntnis der Dichte der Gewichtstücke, auch ist es gleichgültig, ob letztere durchweg aus dem gleichen oder aus verschiedenem Material (z. B. Messing und Platin) bestehen.

Hat man nämlich nach Angaben von Kohlrausch[1]) eine Korrektionstabelle für die Fehler des Gewichtsatzes berechnet und mit deren Hilfe das Gewicht des leeren Gefässes $= m$ und das des Gefässes mit der Substanz $= M$ bestimmt und bezeichnet mit

λ die mittlere Dichte der Luft (nach Kohlrausch[1]) $= 0{\cdot}0012$),
s die Dichte der Substanz,
x das Gewicht der Substanz im Vakuum, ausgedrückt in Luftgrammen,

[1]) Leitfaden der praktischen Physik (4. Aufl.) S. 34.

so vermindert sich dieses Gewicht in der Luft um den Betrag $x\frac{\lambda}{s}$, wird also zu $x\left(1-\frac{\lambda}{s}\right)$; daher besteht, wie wohl ohne weiteres klar ist, die Gleichung:

$$x\left(1-\frac{\lambda}{s}\right)+m=M,$$

woraus

$$x=\frac{M-m}{1-\frac{\lambda}{s}},$$

wofür wir, da $\frac{\lambda}{s}$ eine gegen 1 sehr kleine Grösse ist, auch schreiben können:

$$x=(M-m)\left(1+\frac{\lambda}{s}\right).$$

Um also das Gewicht der Substanz auf den leeren Raum zu reduzieren, haben wir dem auf gewöhnlichem Wege ermittelten Gewicht nur eine Grösse hinzuzufügen, welche sich durch Multiplikation des letzteren mit dem Faktor $\frac{\lambda}{s}$ ergiebt.

Diese Art der Reduktion liefert bei einfacherer Rechnung, wie sogleich bewiesen werden soll, vollkommen ebenso genaue Resultate, wie die übliche Formel für eine konstant gesetzte Luftdichte mit Berücksichtigung der Dichte der Gewichtstücke.

Dabei ist noch besonders hervorzuheben, dass auch bei Benutzung dieser Formel, wie überhaupt immer, wenn das leere Gefäss bei der gleichen oder als gleich vorausgesetzten Luftdichte gewogen wurde, wie das Gefäss mit der Substanz, die Korrektion für das Gefäss fortfällt. Demnach wäre hier das reduzierte Gewicht der Substanz in Vakuumgrammen:

$$x'=(M-m)\left(1+\frac{\lambda}{s}-\frac{\lambda}{\mu}\right),$$

wenn man mit μ die Dichte der Gewichtstücke bezeichnet.

Um die so für x' gefundene Zahl auf Luftgramme umzurechnen, dient folgende Überlegung.

Wir denken uns am Wagebalken auf der einen Seite ein 1 g-Stück in Luft der Dichte $\lambda = 0{\cdot}0012$ und auf der andern ein solches von genau gleicher Masse im Vakuum angebracht; dann wird letztere Seite die schwerere sein, und um Gleichgewicht herzustellen, müssten wir die Masse des im Vakuum befindlichen Grammstückes um so viel vermindern, als die Masse, oder was dasselbe ist, als das Gewicht der durch das andere verdrängten Luft beträgt. Dieses Gewicht ist aber $\frac{\lambda}{\mu}$, es ist also

$$1 \text{ Luftgramm} = \left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right) \text{ Vakuumgrammen}$$

oder

$$1 \text{ Vakuumgr.} = \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\mu}} \text{ Luftgr., wofür wir auch schreiben}$$

können:

$$1 \text{ Vakuumgr.} = \left(1 + \frac{\lambda}{\mu}\right) \text{ Luftgrammen;}$$

folglich sind

$$(M - m)\left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\mu}\right) \text{ Vakuumgramme}$$

$$(M - m)\left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\mu}\right)\left(1 + \frac{\lambda}{\mu}\right) \text{ Luftgramme,}$$

und da wir nach Ausführung der Multiplikation der beiden letzten Faktoren die Produkte $\frac{\lambda^2}{s\mu}$ und $\frac{\lambda^2}{\mu^2}$ als gegen 1 verschwindend kleine Grössen vernachlässigen können,

$$x = (M - m)\left(1 + \frac{\lambda}{s}\right) \text{ Luftgramme,}$$

wie wir oben berechnet hatten.

Hat man nun beispielweise bei einem Versuch gefunden, dass eine Menge a einer Substanz von der Dichte s_1 eine Menge b einer anderen von der Dichte s_2 geliefert hat, so ist das nach der üblichen Reduktionsformel korrigierte Gewichtsverhältnis beider Substanzen

$$v = \frac{a\left(1 + \frac{\lambda}{s_1} - \frac{\lambda}{\mu}\right)}{b\left(1 + \frac{\lambda}{s_2} - \frac{\lambda}{\mu}\right)},$$

wo sowohl Zähler als Nenner die in Vakuumgrammen ausgedrückten reduzierten Gewichte der Substanzen bedeuten. Wenn wir aber beide Grössen zur Umrechnung auf Luftgramme mit dem Faktor $\left(1 + \frac{\lambda}{\mu}\right)$ multiplizieren, so wird dadurch der Wert von v nicht geändert, d. h.

$$v = \frac{a\left(1 + \frac{\lambda}{s_1} - \frac{\lambda}{\mu}\right)}{b\left(1 + \frac{\lambda}{s_2} - \frac{\lambda}{\mu}\right)} = \frac{a\left(1 + \frac{\lambda}{s_1}\right)}{b\left(1 + \frac{\lambda}{s_2}\right)},$$

wie sich auch unmittelbar durch Anwendung des Satzes von den kleinen Grössen ergeben würde.

Beachtet man, dass letzterer Ausdruck =

$$\frac{a}{b}\left(1 + \frac{\lambda}{s_1} - \frac{\lambda}{s_2}\right)$$

gesetzt werden kann, so hat man überhaupt nicht nötig, an den gefundenen Gewichten *a* und *b* die Korrektion vorzunehmen, sondern kann diese auf die mit den unkorrigierten Gewichten berechnete Verhältniszahl beschränken.

Der Beweis, dass die nach beiden Methoden berechneten Verhältniszahlen nicht nur näherungsweise, sondern genau mathematisch identisch sein müssen, lässt sich noch einwurfsfreier und kürzer in folgender Weise führen, ohne von vorstehend erwähntem Satze Gebrauch zu machen:

Der eigentliche mathematische Ausdruck für die reduzierten Gewichte der Substanzmengen *a* und *b* in Luftgrammen lautet nach unserer obigen Entwicklung:

$$\frac{a}{1 - \frac{\lambda}{s_1}} \quad \text{und} \quad \frac{b}{1 - \frac{\lambda}{s_2}}$$

und ebenso für die reduzierten Gewichte in Vakuumgrammen[1])

$$\frac{a\left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)}{1 - \frac{\lambda}{s_1}} \quad \text{und} \quad \frac{b\left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)}{1 - \frac{\lambda}{s_2}}.$$

Aus beiden Wertepaaren ergiebt sich aber durch Division, wie man sieht, der identische Wert

$$v = \frac{\dfrac{a}{1 - \frac{\lambda}{s_1}}}{\dfrac{b}{1 - \frac{\lambda}{s_2}}}.$$

Soll zur Erreichung der höchsten Genauigkeit der wechselnden Luftdichte Rechnung getragen werden, so würde es natürlich keinen Sinn mehr haben, das reduzierte Gewicht in Luftgrammen auszudrücken. Dann ist es vielmehr erforderlich, jenes auf die zuerst definierte Einheit (Vakuumgramm) zu beziehen und sowohl die Dichte des Gefässmaterials, als auch die Dichten der verschiedenartigen Gewichtstücke in die dadurch ziemlich komplizierten Formeln einzuführen. Auch wäre es nötig, zur Ermittelung der Fehler des Gewichtssatzes beim Vergleich von Gewichten aus verschiedenem Material den verschiedenen Auftrieb nicht ausser acht zu lassen, den diese durch die Luft erleiden.

---

[1]) Vergl. die Ableitung der Formel bei Kohlrausch, loc. cit. S. 33.

Um jene sehr umständliche Rechnung zu umgehen, pflegt man häufig für das benutzte Gefäss als Tara ein dem letzteren möglichst gleiches Gefäss aus demselben Material anzuwenden und beide Gefässe durch Zusatz der erforderlichen Menge Platin zu dem leichteren auf genau gleiches Gewicht zu bringen; doch können, namentlich bei Gefässen aus Glas oder Porzellan, unter Umständen dadurch, dass beide Gefässe zeitweise verschiedene Oberflächenbeschaffenheit annehmen, Fehler veranlasst werden, welche grösser sind als die Differenz der Korrektionen nach der genauen und einer der Näherungsformeln. Wenn man sich daher in einem solchen Falle überzeugt hat, dass letztere zur Reduktion nicht ausreichen, so ist es sicherer, die Mühe der umständlichen Rechnung nicht zu scheuen; reichen aber die Näherungsformeln aus, so ist, wie aus obigem hervorgeht, die Anwendung eines Taragefässes ziemlich zwecklos.

Charlottenburg, Dezember 1894.

Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit von Salzen und Säuren in wässriger Lösung.

Von

Emil Franke.

I.

Über die elektrische Leitfähigkeit einiger anorganischer Salze in wässriger Lösung.

In nur wenigen Gebieten der physikalischen Chemie dürfte eine solche Fülle von experimentell festgestellten Daten vorhanden sein, wie sie die Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolyte aufzuweisen vermag. Kohlrausch, Ostwald, Walden, Löb und Nernst, Krannhals und andere haben ein ausgedehntes Material[1]) zusammengetragen, welches noch jüngst von Bredig[2]) namentlich in Bezug auf organische Verbindungen sehr reichlich vervollständigt worden ist. Letzterer bot uns zugleich ein erschöpfendes Gesamtbild der durch die bisherigen Arbeiten zu Tage getretenen stöchiometrischen Beziehungen dieses Gebietes. Auf Grund des Kohlrauschschen „Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen" und vermittelst der von Ostwald empirisch aufgefundenen „Valenz- und Verdünnungsregel", welche für alle stark dissociierten Salze in der Form:

$$\mu_\infty - \mu_v = n_1 n_2 C_v$$

geschrieben werden kann, berechnete Bredig an der grossen Zahl von ca. 300 verschiedenen Salzen die Konstante $d_v = n_1 n_2 C_v$ der äquivalenten Leitfähigkeit μ_v bei 25°. Die in einer Tabelle[3]) vereinigten Mittelwerte für d_v ermöglichen es nach der Gleichung:

$$\mu_\infty = d_v + \mu_v$$

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161. — Ostwald, Diese Zeitschr. **1**, 79. 97; **2**, 840. 901. — Walden, Diese Zeitschr. **1**, 529; **2**, 49. — Löb und Nernst, Diese Zeitschr. **2**, 948. — Krannhals, Diese Zeitschr. **5**, 250. — Vergl. auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II.

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 191.

[3]) Diese Zeitschr. **13**, 198.

den äquivalenten Grenzwert μ_∞ eines Elektrolyten aus seinem Leitvermögen zwischen 32—1024 l Verdünnung zu berechnen. Der Vergleich [1]) zwischen diesen berechneten und den von Kohlrausch experimentell gefundenen Werten für μ_∞ beweist die Anwendbarkeit dieser Tabelle und somit auch die weitgehende Richtigkeit der Valenzregel Ostwalds.

Auch auf die Abweichungen von seiner Tabelle, welche dieselbe auf verschiedene Salze nicht anwendbar erscheinen lässt, hat Bredig ausführlich hingewiesen [2]). Es sind dies Salze, welche beim Verdünnen in wässeriger Lösung hydrolytisch zerfallen oder sich sonst irgendwie zersetzen; ferner wenig dissociierte Salze, die *Hg*- und *Cd*-Salze, welche Überführungsanomalien zeigen, die Magnesiasalze mehrwertiger organischer Säuren. Von letzteren nimmt Bredig eine zweistufige Ionisierung an dergestalt, dass auf der ersten Stufe beispielsweise eines *MgAc*-Salzes die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$, $\begin{matrix}'Ac\\ 'Ac\end{matrix}\!>\!Mg$ und $Ac\!<\!\begin{matrix}Mg^{\cdot}\\ Mg^{\cdot}\end{matrix}$ $''Ac$ existierten, während bei vollständiger Dissociation nur die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$ und $''Ac$ vorhanden sind. Überhaupt scheinen diejenigen Elektrolyte, die in mehr als zwei Ionen sich spalten, im allgemeinen einer stufenweisen Dissociation unterworfen zu sein, die um so eher in eine vollständige Dissociation übergeht, je ausgesprochener der Säure- resp. Basencharakter der die Verbindung bildenden Elemente ist.

Die Salze starker Säuren und Basen sind alle fast vollständig und gleich dissociiert. Dieses gilt in geringerem Masse für die Salze einwertiger Elemente mit zweibasischen Säuren und zweiwertiger Elemente mit einbasischen Säuren, als für die sowohl im Kation wie Anion einwertigen Elektrolyte. Die *Hg*-, *Cd*-, *Ca*- und *Mg*-Salze, namentlich die Halogensalze der ersteren zeigen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz. Ähnliches gilt von den Salzen $CuSo_4$, $ZnSo_4$, $MgSO_4$ [3]). Es bieten in diesen Abweichungen von der Regel die Verhältnisse der elektrolytischen Dissociation, welche den Übergang vom säure- zum basenbildenden Element scharf hervortreten lassen, ein getreuliches Abbild der von dem periodischen System gegebenen Beziehungen der Elemente zu einander, ja sie lassen uns vielfach einen tieferen Einblick in diese Beziehungen thun.

Es dürften daher trotz der so zahlreich ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen von Elektrolyten weitere Neubestimmungen zur Ergänzung des vorhandenen Materials, zur Bestätigung der bisher bekann-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 200.
[2]) Diese Zeitschr. **13**, 206—220.
[3]) Vergl. Wershoven, Diese Zeitschr. **5**, 521.

ten Regeln und Erklärung etwaiger Ausnahmen nicht so überflüssig erscheinen, als man beim ersten Überblick über das wohlgeordnete Gebiet der Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässriger Lösung glauben möchte.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. W. Ostwald, unternahm ich es daher, das Leitvermögen einer weiteren Anzahl anorganischer Salze zu untersuchen.

Es wurde eine Reihe Salze des Thallium, Blei, Kobalt, Nickel, Kupfer und der Übermangansäure untersucht. Die Präparate wurden grösstenteils von mir selbst nach Graham-Otto, Bd. II, 4, dargestellt, zum kleineren Teil von C. A. F. Kahlbaum in Berlin als chemisch rein bezogen. Letztere wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt. Bei der Darstellung der verschiedenen Thalliumsalze ging ich von dem möglichst rein dargestellten Sulfat und Karbonat aus, welche mit den entsprechenden Salzen umgesetzt wurden. Das Thalliumsulfat habe ich aus käuflichem metallischen Thallium durch Lösen in konz. Schwefelsäure, Ausfällen des Thallium als Chlorid, wiederum Lösen dieses in konz. Schwefelsäure, Verdampfen der überschüssigen Säure und mehrfaches Umkrystallisieren des Rückstandes dargestellt. Schwierig erschien es, das Thalliumkarbonat so herzustellen, dass es sich glatt ohne Trübung in Wasser löste. Es gelang dies beim Umkrystallisieren aus Wasser von ca. 100° nicht. Aus Wasser von ca. 60° erhielt ich dagegen nach mehrtägigem Stehen neben Schwefelsäure sich glatt in Wasser lösende Krystalle.

Als ziemlich lichtempfindlich erwiesen sich selen- und selenigsaures Thallium. Beide wurden kurz vor der Untersuchung nochmals umkrystallisiert. Unterschwefelsaures Thallium bildete nach kürzerem Stehen in Lösung bei 25° flockige Abscheidungen. Das in Wasser sehr leicht lösliche flusssaure Salz kann man durch Ausfällen mit Alkohol sehr schön krystallinisch erhalten. Auch erwies sich dasselbe beständiger als das im Graham-Otto, Bd. II, 3, S. 1266 beschriebene.

Die Chloride von *Pb*, *Co*, *Ni*, ebenso die Sulfate von letzteren beiden wurden von Kahlbaum als chemisch rein bezogen. Sie wurden umkrystallisiert und teils gewichtsanalytisch, teils durch Titrieren auf einen Bestandteil geprüft. $CoSO_4 + 6H_2O$ und $NiSO_4 + 6H_2O$ erhält man leicht und schnell, wenn man die warmen Lösungen von $CoSO_4 + 7H_2O$, resp. $NiSO_4 + 7H_2O$, mit Alkohol fällt und den Niederschlag unter 30° trocknet. Der Wassergehalt wurde durch Schwefelsäurebestimmung — als $BaSO_4$ gewogen — kontrolliert.

Das Silber- und Baryumpermanganat wurden ebenfalls nach Graham-Otto II, 4. A., S. 227, mit grosser Sorgfalt dargestellt. Letzteres

lässt sich trotz seiner grossen Löslichkeit aus konz. Lösungen im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure ohne grössere Schwierigkeiten umkrystallisieren. Die übrigen Permanganate wurden sofort in Lösung von gewünschtem Gehalt dadurch hergestellt, dass die mit Mohrschem Salz eingestellten Lösungen des Silber- und Baryumpermanganats mit äquivalenten Mengen der Chloride resp. Sulfate der betreffenden Elemente zusammengebracht wurden. Hierbei leistete mir eine von einem kleinen Heissluftmotor getriebene Schüttelmaschine[1]) gute Dienste. Die in kalter Lösung sich gewöhnlich nur schwer absetzenden Niederschläge von $AgCl$ und $BaSO_4$ wurden nach etwa einstündigem Schütteln glatt zum Absitzen gebracht.

Die Konzentration $\left(\frac{1}{v}\right)$ der Lösungen für die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden bei den Thalliumsalzen und einigen anderen durch genaues Einwägen der festen Substanz hergestellt. Die Chloride von Pb, Cv und Ni wurden mit Rhodanammonium und Silbernitrat titriert und auf den gewünschten Gehalt verdünnt. Die Nitrate der beiden letzten Metalle wurden aus einer bekannten Lösung ihrer Sulfate mit äquivalenter Menge $Ba(NO_3)_2$ gewonnen. Der Gehalt der Kupfernitratlösung wurde gewichtsanalytisch bestimmt.

Für die Messung der Leitfähigkeit wurde die bekannte vortreffliche Kohlrauschsche Methode mit Wechselstrom und Telephon in der von Ostwald[2]) beschriebenen Weise angewandt. Die Kapazität des Widerstandsgefässes wurde fast vor jedem Versuch mit einer wiederholt erneuerten, genau eingewogenen $^1/_{50}$-normalen KCl-Lösung bestimmt, deren äquivalente Leitfähigkeit bei 25° nach Kohlrausch $\mu_{50} = 129{\cdot}7$ in reziproken Quecksilbereinheiten beträgt. Die Kapazität blieb im allgemeinen ausser bei den Permanganaten konstant. Bei diesen schwankte sie vor und nach dem Versuch in unregelmässiger Weise. Es rührt dies von der Ausscheidung von Braunstein an den Elektroden her.

Die Temperatur während der Messungen betrug 25°. Das zur Regulierung derselben benutzte Thermometer war wiederholt mit einem in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Instrumente verglichen worden.

---

[1]) Eine derartige Maschine kann man sich leicht selbst herstellen. Es genügt eine flache, im Zentrum um einen starken Draht rotierende Holzscheibe. Nahe am Rande durchbohrt man dieselbe und befestigt im Bohrloch eine der gewöhnlich im Laboratorium gebrauchten Klemmen, welche man passend verkürzt.

[2]) Diese Zeitschrift **2**, 561; Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 628; Hand- und Hilfsbuch 266 ff.

Die spez. Leitfähigkeit des verwendeten Wassers schwankte zwischen $2-3 . 10^{-6}$. In der letzten Zeit war sie noch kleiner. Sie wurde in der bekannten Weise vollständig in Abzug gebracht[1]). Von jeder Substanz wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte Lösungen gemessen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnen: v die Verdünnung in Litern bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes; μ_1 und μ_2 zwei unabhängig bestimmte Werte des äquivalenten Leitvermögens in Quecksilbereinheiten und μ den Mittelwert.

Tab. 1. Thallochlorid, $TlCl$.

v	μ_1	μ_2	μ
128	131·0	130·8	131·0
256	133·9	134·5	134·2
512	136·1	136·1	136·1
2048	138·2	138·2	138·2

Tab. 2. Thallobromid, $TlBr$.

v	μ_1	μ_2	μ
2048	139·1	139·1	139·1

Tab. 3. Thallofluorid, $TlFl$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	108·5	108·8	108·7
64	112·8	113·4	113·1
128	116·0	116·0	116·0
256	118·3	118·4	118·4
512	120·4	120·0	120·2
1024	122·0	122·0	122·0

Tab. 4. Thallonitrat, $TlNO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	120·6	120·8	120·7
64	125·5	125·5	125·5
128	129·0	129·1	129·1
256	131·4	131·4	131·4
512	133·2	133·2	133·2
1024	133·8	133·8	133·8

Tab. 5. Thallochlorat, $TlClO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	115·8	115·9	115·9
64	119·9	119·9	119·9
128	121·7	121·9	121·8
256	123·8	123·9	123·9
512	125·9	125·9	125·9
1024	126·9	127·0	127·0

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 280.

v	μ_1	μ_2	μ
Tab. 6. Thallobromat, $TlBrO_3$.			
128	115·2	115·4	115·3
256	117·5	117·9	117·7
512	118·5	118·5	118·5
1024	120·2	120·2	120·2
Tab. 7. Thallojodat, $TlSO_3$.			
512	104·6	104·6	104·6
1024	105·1	105·1	105·1
Tab. 8. Thalloperchlorat, $TlClO_4$			
32	121·4	121·2	121·3
64	125·8	125·6	125·7
128	129·0	128·9	129·0
256	131·0	131·0	131·0
512	133·1	133·1	133·1
1024	134·8	134·8	134·8
Tab. 9. Monothallophosphat, TlH_2PO_4.			
64	90·86	90·92	90·89
128	94·72	94·85	94·78
256	97·33	97·87	97·60
512	99·73	100·00	99·87
1024	101·9	102·0	102·0

Das durch die vorliegenden Tabellen gebotene Zahlenmaterial zeigt uns, dass sich die Thallosalze den bekannten Gesetzen des Leitvermögens der Neutralsalze vollkommen unterordnen. Sie schliessen sich eng den Kaliumsalzen an. Der Unterschied von $\mu_{1024} - \mu_{32} = \Delta$ ist etwas grösser wie bei den Natriumsalzen. Ebenso fand auch Ostwald[1]) das Leitvermögen der Kaliumsalze etwas schneller zunehmend, als das der entsprechenden Natriumsalze. Berechnen wir nach Bredig die Wanderungsgeschwindigkeit des $Tl^{\cdot}$, so finden wir im Mittel 71.2, welcher Wert dem für $K^{\cdot}$ gefundenen 70·6 sehr nahe kommt.

v	μ_1	μ_2	μ
Tab. 10. $^1/_2$-norm. Thalloarseniat, $^1/_2 Tl_2HAsO_4$.			
16	66·0	66·0	66·0
32	69·7	69·7	69·7
64	73·4	73·6	73·5
128	76·2	76·2	76·2
256	77·7	77·7	77·7
512	79·0	79·0	79·0
1024	80·1	80·1	80·1

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 86.

Während das Dinatriumsalz in seinem Leitvermögen die zweibasische Natur seiner Säure deutlich zeigt[1]) und erst in höheren Verdünnungen durch zu geringe Zunahme von μ eine beginnende Zersetzung bemerken lässt, scheint das Thallosalz der Arsensäure schon von 16 v an sich zu zersetzen.

Tab. 11. Neutrales Thallophosphat, $^1/_3\,Tl_3PO_4$.

v	μ_1	μ_2	μ
128	99·89	99·89	99·89
256	109·7	111·2	110·5
512	114·8	115·8	115·3
1024	114·8	115·8	115·3

Die von Walden[2]) für die Natriumsalze der Phosphor- und Arsensäure gefundenen Beziehungen treten auch bei ihren Thalliumsalzen zu Tage. Die geringere Acidität der Arsensäure gegenüber der Phosphorsäure spricht sich namentlich auch in der leichteren Zersetzlichkeit der arsensauren Salze gegenüber den phosphorsauren aus. So konnte ich für das neutrale arsensaure Thallium für verschiedene Lösungen durchaus keine übereinstimmenden Werte des Leitvermögens erhalten, da sich dasselbe während des Messens beständig änderte. Ich gebe daher folgende Werte in Klammern:

Tab. 12. Neutrales Thalliumarseniat, $^1/_3\,Tl_3AsO_4$.

170	(107·0)
340	(114·3)
680	(119·3).

In Tabelle 11 und 12 zeigt die Zunahme der Leitfähigkeit in den ersten Verdünnungen noch deutlich die Höhe, wie sie für dreibasische Säuren zu erwarten ist. Weiterhin zeigt die rasche Abnahme von dv einen schnellen Zerfall der Salze an. Das Monothallophosphat, Tab. 9, erweist sich als beständige Verbindung von dem Verhalten eines einbasischen Salzes. Auf das abweichende Verhalten des sauren Thalloarseniates ist schon hingewiesen worden. Es war durch Sättigung von Arsensäurelösung mit kohlensaurem Thallium in sehr schönen Krystallen erhalten worden.

Tab. 13. Thallosulfat, $^1/_2\,Tl_2SO_4$.

16	94·8	95·1	95·0
32	106·0	106·2	106·1
64	115·3	115·3	115·3
128	123·1	123·1	123·1

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **2**, 55. [2]) ibid.

v	μ_1	μ_2	μ
256	129·7	129·7	129·7
512	134·0	134·3	134·2
1024	137·2	137·4	137·3

Tab. 14. Thallodithionat, $^1/_2\,Tl_2S_2O_6$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	123·6	123·4	123·5
64	133·2	133·0	133·1
128	142·3	142·3	142·3
256	150·2	150·4	150·3
512	156·4	156·3	156·4
1024	160·1	160·0	160·0

Tab. 15. Thalloselenat, $^1/_2\,Tl_2SeO_4$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	104·2	104·3	104·3
64	113·0	113·4	113·2
128	121·1	120·9	121·0
256	126·1	126·6	126·4
512	129·7	130·2	130·0
1024	133·4	133·4	133·4

Tab. 16. Thalloselenit, $^1/_2\,Tl_2SeO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	77·92	77·95	77·94
64	89·00	89·05	89·03
128	99·59	99·51	99·55
256	108·1	108·1	108·1
512	116·0	116·0	116·0
1024	122·7	122·7	122·7

Tab. 17. Thallokarbonat, $^1/_2\,Tl_2CO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
32	87·70	87·70	87·70
64	100·7	100·7	100·7
128	111·7	111·9	111·8
256	121·9	121·9	121·9
512	128·6	128·6	128·6
1024	134·5	134·5	134·5

Während die Thalliumsalze einbasischer Säuren sich noch ziemlich eng in ihrem Leitvermögen den Natrium- und Kaliumsalzen anschliessen und denselben Dissociationsgrad zeigen, erhellt aus den vorhergehenden Tabellen, dass die Salze der zweibasischen Säuren in konzentrierteren Lösungen noch keineswegs so stark dissociiert sind wie erstere. Die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen 32—1024 l liegt ca. 10 Einheiten höher als bei den Natriumsalzen. Es scheint mir hier ähnlich wie bei den vom Verdünnungsgesetz abweichenden Magnesiasalzen und dem Kupfersulfat eine stufenweise Dissociation einzutreten. Analogien werden wir später bei dem Kobalt- und Nickelsulfat finden. Das Thallium

bleibt seiner bald dem Alkali-, bald den Schwermetallen zuneigenden Stellung getreu. Nach **Bredigs** Tab. I. würde sich für μ_∞ Tl_2SO_4 143·9, für Tl_2SeO_4 139·4 berechnen, während aus den Wanderungsgeschwindigkeiten sich 144·9 und 141·0 ergeben würde. Für $Tl_2S_2O_6$ liegt die Differenz zwischen dem aus der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen sich ergebendem Wert und dem aus der beobachteten Leitfähigkeit μ_{1024} geschätzten etwas ungünstiger, nämlich 157·8 gegen 166. Wie schon oben bemerkt, zersetzte sich dieses Salz, wie an Abscheidungen erkannt wurde, ziemlich rasch, so dass die grosse Differenz daher rühren dürfte. Berechnet man nämlich μ_∞ aus der Leitfähigkeit dieses Salzes bei 32 v, so würde der sich ergebende Wert 160 dem von 157·8 schon bedeutend näher kommen.

Für das Karbonat waren kaum andere Werte zu erwarten, da ja schon das Natriumkarbonat wegen eintretender Hydrolyse anormale Werte giebt. Auch das Selenit erweist sich hydrolytisch gespalten.

v	μ_1	μ_2	μ
	Tab. 18. **Bleichlorid**, $^1/_2 PbCl_2$.		
32	93·6		
64	103·9	103·9	103·9
128	112·9	112·9	112·9
256	121·2	121·0	121·1
512	127·4	126·9	127·1
1024	133·3	132·8	133·1
	Tab. 19. **Bleinitrat**, $^1/_2 Pb(NO_3)_2$.		
16	92·05	91·80	91·93
32	101·3	101·1	101·2
64	109·7	109·2	109·5
128	116·4	115·7	116·1
256	122·7	121·7	122·2
512	126·3	125·6	125·9
1024	127·1	127·1	127·1

Das Leitvermögen von $^1/_2 PbCl_2 \mu_{32}$ wurde in übersättigter Lösung gemessen. Die Zunahme von $\mu_{32} - \mu_{1024}$ ist eine anormal hohe. Sie dürfte von Bildung basischer Bleisalze, also Versetzung von $PbCl_2$ herrühren. Es war mir auch nicht gelungen, eine vollkommen klare Lösung dieses Salzes herzustellen. Alle Versuche ergaben eine schwach opalisierende Flüssigkeit. $Pb(NO_3)_2$ zeigt ebenfalls ein zu hohes Δ. Auch für $Ba(NO_3)_2$ war Δ etwas höher 24·4 gefunden worden. Einen Grund für diese Abweichungen findet **Wershoven** in der höheren Wertigkeit des Kations. Zumal wenn auch das Anion eine höhere Wertigkeit besitzt,

z. B. in den Sulfaten, treten Abweichungen von der Regel hervor. Wie wir nun aus dem Verhalten der Thallosalze zweibasischer Säuren ersehen, dürfte ausser einer höheren Wertigkeit ein höheres Atomgewicht von Einfluss auf die Dissociationsverhältnisse der Elektrolyte sein. So finden wir also auch auf dem Gebiete der elektrischen Leifähigkeit der Salze das Walten des periodischen Gesetzes bethätigt.

v	μ_1	μ_2	μ
	Tab. 20. Nickelchlorid, $^1/_2 NiCl_2$.		
32	100·6	100·6	100·6
64	106·9	106·9	106·9
128	111·0	111·0	111·0
256	115·2	114·8	115·0
512	118·2	117·6	117·8
1024	119·4	118·9	119·2
	Tab. 21. Kobaltchlorid, $^1/_2 CoCl_2$.		
32	100·5	100·5	100·5
64	105·3	105.3	105·3
128	110·3	110·3	110·3
256	114·0	114·0	114·0
512	116·8	116·8	I16·8
1024	119·0	118·4	118·7
	Tab. 22. Nickelnitrat, $^1/_2 Ni(NO_3)_2$.		
32	94·55	94·40	94·48
64	99·93	99·73	99·86
128	103·9	103·8	103·9
256	108·7	108·4	108·6
512	110·8	110·8	110·8
1024	113·3	113·3	113·3
	Tab. 23. Kobaltnitrat, $^1/_2 Co(NO_3)_2$.		
32	93·70	93·57	93·63
64	98·81	98·31	98·56
128	102·1	102·2	102·2
256	105·5	106·0	105·8
512	108·4	109·1	108·7
1024	111·2	111·3	111·2
	Tab. 24. Nickelsulfat, $^1/_2 NiSO_4$.		
32	62·55	62·67	62·61
64	72·70	72·50	72·60
128	82·80	82·68	82·74
256	92·76	92·76	92·76
512	102·2	102·7	102·5
1024	110·1	110·1	110·1

v	μ_1	μ_2	μ
Tab. 25. Kobaltsulfat, $^1/_2 CoSO_4$.			
32	62·23	62·47	62·35
64	72·12	72·79	72·45
128	82·01	81·75	81·88
256	91·45	91·90	91·68
512	100·6	100·6	100·6
1024	108·0	108·0	108·0
Tab. 26. Kupronitrat, $^1/_2 Cu(NO_3)_2$.			
4	79·61	79·75	79·68
8	86·16	86·43	86·29
16	93·06	93·00	93·03
32	98·82	98·55	98·68
64	104·5	104·1	104·3
128	108·9	108·9	108·9
256	111·8	111·8	111·8
512	112·8	112·9	112·9
1024	114·9	114·9	114·9

Die Kobalt- und Nickelsalze einbasischer Säuren zeigen ein normales Verhalten. Sie leiten beide fast gleich. Die Wanderungsgeschwindigkeiten für $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ aus den Grenzwerten berechnet, giebt im Mittel 53·4 resp. 54·1. Abweichend hingegen erweisen sich wieder die Sulfate. Berechnet man aus ihnen mittels der soeben gefundenen Werte für $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ $^1/_2SO_4''$, so findet man 64·6 resp. 66·0 statt 73·5, wie es Bredig aus Na_2SO_4 berechnete[1]). Ähnlich fand Wershoven für $^1/_2SO_4''$, berechnet aus $CdSO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ im Mittel 63·4 statt 73·5. (Der von letzterem für 18° gegebene Wert wurde nach der Gleichung $a_{18^0} = a_{25^0}\,[1 - 7\,.\,0{\cdot}019]$ auf 25° umgerechnet.)

Kupronitrat ist im Gegensatz zu seinem Sulfat schon in konzentrierteren Lösungen sehr weitgehend dissociiert. Die Zunahme von $\mu_{32} - \mu_{1024}$ ist für das Salz eines zweiwertigen Metalls etwas zu gering.

Fassen wir nochmals die Resultate der vorgelegten Untersuchungen zusammen, so bemerken wir zunächst, dass die Thallosalze einbasischer Säuren den Voraussetzungen gemäss eine den Alkalisalzen gleich starke Dissociation aufweisen.

Die Thallosalze zweibasischer Säuren sind hingegen in konzentrierteren Lösungen schwächer als die entsprechenden Alkalisalze dissociiert. Jedoch giebt eine Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Ionen aus dem für μ_{1024} gefundenen Werte mit den aus normal dissociierten Salzen berechneten Geschwindigkeiten dieser Ionen noch ange-

[1]) Diese Zeitschr. 13, 236.

nähert übereinstimmende Werte. Das Thallium bildet daher ein Übergangsglied zu den zweiwertigen Metallen wie *Zn, Cu, Co, Ni* etc., deren Salze mit einbasischen Säuren wohl ein der Valenzregel gehorchendes Verhalten zeigen, deren Sulfate jedoch von demselben derart abweichen, dass ihr Leitvermögen nicht mehr für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen anwendbar erscheint.

Seitdem G. Wiedemann[1]) schon im Jahre 1856 einen Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung aufgestellt hat, ist später auch von vielen anderen Autoren[2]) auf denselben hingewiesen worden.

Kürzlich hat noch Bredig in seiner schon öfter citierten Arbeit: „Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit" ein recht anschauliches Bild von diesen Beziehungen in einer Kurventafel gegeben, in welche die Geschwindigkeiten elementarer Ionen und ihre innere Reibung als Funktionen ihres Atomgewichts eingezeichnet sind. Die hierbei benutzten Werte für die innere Reibung sind einer ausführlichen Arbeit J. Wagners[3]) entnommen.

Arrhenius[4]) hat für die innere Reibung η eine Exponentialformel

$$\eta = A^x$$

aufgestellt, worin A eine jedem Körper eigentümliche Konstante, x die Konzentration bedeutet. Diese Formel liefert nach ihrem Autor für Nichtelektrolyte sehr gute Werte, ebenso annehmbare nach Wagner für stark dissociierte Salze. In dem Übergangsstadium zwischen diesen beiden Klassen zeigt sie jedoch Abweichungen, welche die Versuchsfehler übersteigen. Den Grund hierfür findet Wagner darin, dass mit steigender Verdünnung sich die Dissociation und somit der Molekularzustand der Lösung überhaupt ändert. Da Natrium- und Lithiumsulfat der Formel genügende Resultate ergeben, so müsste man dies auch von den Sulfaten der übrigen Metalle erwarten dürfen, falls dieselben sich in einem analogen Dissociationszustand befänden. Da aber die für letztere experimentell gefundenen η von den berechneten merklich abweichen, so lässt sich daraus schliessen, dass auch das Leitvermögen

[1]) Pogg. Ann. **99**, 230.

[2]) Grotrian, Pogg. Ann. **157**, 130; **160**, 238. — C. Stephan, Wied. Ann. **17**, 673. — E. Wiedemann, Wied. Ann. **20**, 537. — Lüdeking, Wied. Ann. **37**, 172. — v. Tietzen-Hennig, Wied. Ann. **35**, 467. — Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **9**, 487. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 708. — Wiedemann, Elektrizität I, 657.

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 49.

[4]) Diese Zeitschr. **1**, 285.

dieser Metalle einen von dem des Kalium- und Lithiumsulfats abweichenden Verlauf nehmen wird. Dies hat sich nun, wie wir oben gesehen haben, thatsächlich ergeben. Freilich ist es nicht möglich, einen engeren Vergleich zwischen den einzelnen Salzen zu ziehen, da die Messungen der beiden zu vergleichenden Grössen unter zu ungleichen Verhältnissen vorgenommen werden müssen. Denn das tertium comparationis, die Dissociation, lässt sich mittels der Leitfähigkeit genau nur in verdünnten Lösungen messen, während die innere Reibung nur in konzentrierteren Lösungen charakteristisch unterscheidbare Werte giebt.

v	μ_1	μ_2	μ
Tab. 27. Silberpermanganat, $AgMnO_4$.			
64	106·5	106·1	106·3
128	109·9	109·0	109·4
256	111·4	110·5	110·9
512	112·6	111·4	112·0
1024	113·1	112·4	112·7
Tab. 28. Natriumpermanganat, $NaMnO_4$.			
64	97·69	97·23	97·36
128	100·6	100·3	100·4
256	101·8	101·7	101·8
512	104·3	104·9	104·6
1024	105·8	105·8	105·8
Tab. 29. Kaliumpermanganat, $KMnO_4$ (nach Bredig).			
32	113·7		
64	117·1		
128	119·9		
256	121·8		
512	122·6		
1024	123·7		
Tab. 30. Lithiumpermanganat, $LiMnO_4$.			
32	82·49	81·10	81·79
64	85·35	83·92	84·63
128	88·61	87·83	88·22
256	90·93	90·05	90·49
512	93·40	92·23	92·81
1024	95·83	94·56	95·19
Tab. 31. Strontiumpermanganat, $^1/_2 SrMnO_4$.			
64	100·7	101·4	101·0
128	104·8	104·6	104·7
256	107·4	107·8	107·6
512	109·3	110·3	109·6
1024	109·8	110·8	110·3

v	μ_1	μ_2	μ
Tab. 32. Calciumpermanganat, $^1/_2 CaMnO_4$.			
64	96·35	98·07	97·21
128	100·8	102·0	101·4
256	104·2	105·6	104·9
512	108·0	109·7	108·8
1024	111·2	112·3	111·7
Tab. 33. Baryumpermanganat, $^1/_2 BaMnO_4$.			
32	87·62		
64	93·80		
128	98·60		
256	101·3		
512	105·5		
1024	107·3		
Tab. 34. Permangansäure, $HMnO_4$.			
64	345·2		
128	346·6		
256	346·1		
512	343·9		
1024	342·8		

Die Übermangansäure erweist sich als eine starke einbasische Säure von einer der Salpetersäure ähnlichen Acidität. Sie selbst ist äusserst unbeständig und zersetzt sich, wie aus der Abnahme der Leitfähigkeit zu ersehen ist, äusserst rasch. Das gleiche gilt von ihren Salzen. Da sich der Titer derselben in gut verschlossenen Glasgefässen Tage lang unverändert erhält, der Strom aber nur ganz kurze Zeit hindurchgeleitet wurde, dürften die platinierten Platinelektroden die grösste Schuld an der schnellen Zersetzung tragen. Die Kapazität des Widerstandgefässes war vor und nach der Messung verschieden. Auf den Elektroden und an der Glaswand des Gefässes schied sich Braunstein ab. Die Permanganate, welche sich bei ihrer bequemen Darstellung, leichten Löslichkeit und grossen Mannigfaltigkeit besonders für die Untersuchung empfehlen, eignen sich daher leider nicht zu einer einwandsfreien Bestimmung der Geschwindigkeiten ihrer Ionen aus ihrer Leitfähigkeit. Vielleicht könnte ihre leichte Zersetzlichkeit durch Anwendung anderer Elektroden vermieden werden.

Zum Schluss möchte ich noch kurz über eine Reaktion berichten, die mir bei einem Versuche, Blei und Thallium elektrolytisch zu trennen, auffiel.

Blei und Thallium[1]) werden von dem elektrischen Strom als Superoxyde zur Anode geführt. Thalliumsuperoxyd ist in konzentrierter

[1]) **Freudenberg**, Diese Zeitschr. **12**, 99.

Salpetersäure löslich, Bleisuperoxyd hingegen nicht. In einer stark salpetersauren Lösung wurde daher durch einen schwachen Strom (2 Leclanché-Elemente) kein Thallium abgeschieden. Nachdem ich zu dieser Lösung Bleinitrat hinzugegeben hatte, elektrolysierte ich ca. zwei Stunden dergestalt, dass die Platinschale, in der die Lösung sich befand, die Anode bildete. Nach Auswaschen mit Wasser ergab die Schale ein höheres als das berechnete Gewicht. Es musste also Thallium mit abgeschieden worden sein. Diese Vermutung fand sich bestätigt, als nach Auswaschen mit konzentrierter Salpetersäure die Schale das richtige Gewicht ergab. Dieses zweite Auswaschen glaubte ich nun umgehen zu können, wenn ich die Schale nach der Elektrolyse eine Zeitlang sich selbst überliess, damit das mitgerissene Thallium sich wieder in der Säure lösen könne. Allein nach Verlauf einiger Zeit fand ich den ganzen Überzug von PbO_2 an der Anode wieder aufgelöst und die Platinschale blank vor. Ich wiederholte nun den Versuch in der Weise, dass ich Bleinitrat elektrolysierte und auf den gebildeten Überzug PbO_2 konz. Salpetersäure nebst Thalliumnitrat goss. Nach einiger Zeit hatte sich das Bleisuperoxyd vollkommen glatt aufgelöst. Bleisuperoxyd ist also in Gegenwart von Thalliumnitrat in konz. Salpetersäure löslich.

Es scheint folgende Reaktion vorgegangen zu sein:

$$PbO_2 + 6\,HNO_3 + 2\,TlNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Tl_2(NO_3)_6 + H_2O + 2H.$$

Hierfür spricht auch folgendes. Kalilauge zu der Lösung gegeben bildet zuerst Bleihydroxyd, welches sich in überschüssiger Lauge löst, worauf gelbes Thallihydrat fällt.

II.

Über die Affinitätsgrössen der einbasischen gesättigten Fettsäuren.

Die Bemühungen W. Ostwalds, die Affinitätseigenschaften der Säuren und Basen in Mass und Zahl auszudrücken, sind durch die Aufstellung der so überaus fruchtbaren Arrheniusschen Theorie der elektrolytischen Dissociation zu einem erfolgreichen Ziele gekommen. Ostwald hatte gefunden, dass unter gleichen Umständen der Quotient aus der Leitfähigkeit μ_v eines Elektrolyten und ihrem Grenzwert μ_∞ der Reaktionsfähigkeit derselben proportional ist. Dieser Quotient, welcher uns die Dissociation eines Elektrolyten angiebt, ist mit der Konzentra-

tion veränderlich. Seine sogenannte Verdünnungsfunktion konnte nun Ostwald thermodynamisch durch Anwendung der von van't Hoff auf die Lösungen ausgedehnten Gasgesetze ableiten und durch eine einzige Konstante k ausdrücken, welche somit bestimmend für die Affinitätswirkungen des betreffenden Elektrolyten eine wahre Affinitätsgrösse derselben darstellt. Diese Verdünnungsfunktion der Leitfähigkeit, welche auch ein Ausdruck für das auf einen binären Elektrolyten angewendete Massenwirkungsgesetz ist, hat die Form:

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = k,$$

wo v die Verdünnung des in Wasser gelösten Körpers in Litern pro g-Molekulargewicht, m den Dissociationsgrad bedeutet $\left(m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$, μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v und μ_∞ der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit ist.

Zur Bestimmung der Affinitätskonstanten k bedürfen wir also der Kenntnis von μ_v, μ_∞ und v. Die Bestimmung von μ_v wurde wie in der vorangegangenen Arbeit mittels Wechselstrom und Telephon in der bekannten Weise vorgenommen. Die Temperatur war 25°.

Die molekulare Verdünnung v wurde durch Titrieren mit Baryt genau bestimmt.

Der Grenzwert μ_∞ setzt sich bekanntlich nach dem Gesetz von Kohlrausch durch Summierung zusammen aus der Wanderungsgeschwindigkeit $a^{\cdot}$ des Kations Wasserstoff (H) und der des Anions a'. Die Werte von a' sind zum Teil aus der von mir gemessenen Leitfähigkeit des Natriumsalzes der betreffenden Säure nach den für die Neutralsalze bekannten Regeln berechnet worden. Da hierbei eine gute Übereinstimmung mit den von Ostwald früher gemessenen Salzen zu Tage trat, ausserdem auch die von letzterem aufgestellte Regel, die Wanderungsgeschwindigkeit der zusammengesetzteren Ionen aus der Zahl ihrer Atome schätzen zu können, wiederum sich bestätigt fand, so sind auch teils die Messungen Ostwalds zur Berechnung verwertet, teils (so bei den im Anschluss an die Fettsäuren mitgeteilten Hippursäuren) die Werte aus der Zahl der Atome geschätzt worden.

Die Lösungen von 32 Litern der zunächst mitgeteilten Natriumsalze der Fettsäuren wurden sämtlich in der Weise hergestellt, dass eine geeignete Menge der reinen Säure mit Natronlösung $NaOH = 32$ l unter Zuhilfenahme einer Spur Phenolphtalein genau neutralisiert wurde. Man erhält hierdurch zwar etwas grössere Volumina als beabsichtigt, doch

bleibt der Unterschied, welcher 0·2 % nicht übersteigt, innerhalb der Versuchsfehler.

Im folgenden sind die Tabellen nach der in der vorangegangenen Arbeit befolgten Form gegeben.

Tab. 1. Normalnatriumvalerianat.

v	μ	μ
32	66·0	65·6 (nach Ostwald)
64	68·3	68·8
128	70·3	70·3
256	72·4	72·2
512	74·0	73·8
1024	75·6	75·4
∞	78·3	78·3

Tab. 2. Natriumisovalerianat.

v	μ
32	65·6
64	67·5
128	69·6
256	71·2
512	72·8
1024	74·4
∞	77·6

Tab. 3. Natriumnormalkapronat.

v	μ	μ
32	64·0	64·4 (nach Ostwald)
64	66·5	66·8
128	68·6	68·9
256	70·2	70·6
512	72·0	72·4
1024	73·8	74·0
∞	76·6	76·9

Tab. 4. Isobutylessigsaures Natrium. / Tab. 5. Diäthylessigsaures *Na*.

v	μ (Tab. 4)	μ (Tab. 5)
32	63·3	63·7
64	66·0	65·9
128	68·4	68·2
256	70·6	70·0
512	72·2	71·8
1024	73·6	73·4
∞	76·4	76·2

Tab. 6. Natriumheptylat.

v	μ
132	68·5
264	70·1
528	71·6
1056	73·0
∞	76·5

Tabelle 1 und 3 zeigen eine gute Übereinstimmung von Ostwalds früheren Messungen und meinen Neubestimmungen. Ich habe mich daher begnügt, zumal, wie sich später ergeben wird, auch die Konstanten der betreffenden Säuren eine vortreffliche Übereinstimmung zeigen, für diese Säuren μ_∞ aus Ostwalds Messungen ihrer Natriumsalze zu berechnen. Der grösseren Vollständigkeit halber führe ich letztere nochmals an.

Natriumsalz der	32	64	128	256	512	1024
1. Ameisensäure	87·8	90·7	92·6	94·4	96·2	98·1
2. Essigsäure	75·5	77·6	79·8	81·6	83·5	85·0
3. Propionsäure	70·8	73·2	75·9	77·6	79·6	81·0
4. Buttersäure	67·4	69·8	72·2	74·0	75·7	77·4
5. Isobuttersäure	67·2	70·0	72·5	74·5	76·2	77·7

Die Wanderungsgeschwindigkeit des $Na^{\cdot}$ ist 49·2, die des $H^{\cdot}$ 325. Es ergeben sich also für μ_∞ der Fettsäuren folgende Werte:

		a'
1. Ameisensäure	376·4	51·4
2. Essigsäure	363·6	38·6
3. Propionsäure	359·7	34·7
4. Buttersäure	356·0	31·0
5. Isobuttersäre	356·3	31·3
6. norm. Valeriansäure	354·1	29·1
7. Isovaleriansäure	353·4	28·6
8. norm. Kapronsäure	352·6	27·6
9. Isobutylessigsäure	352·2	27·2
10. Diäthylessigsäure	352·0	27·0
11. Heptylsäure	352·0	27·0
12. Kaprylsäure	351·0	26·0
13. Pelargonsäure	351·0	26·0

In der dritten Kolumne sind die Werte der Anionen verzeichnet. Das Anion der Heptylsäure zeigt gegen das der Kapronsäure schon keinen Unterschied mehr. Betreffs der Addition von CH_2 in homologen Reihen sagt Bredig[1]): „Die Unterschiede für CH^2 sind keineswegs konstant, sondern werden um so kleiner, je zusammengesetzter die Ionen sind und je langsamer sie wandern. Eine Folge davon ist, dass bei sehr grossen Ionen der Einfluss eine Zunahme von CH_2 oder um ein Multiplum davon nahezu völlig verschwindet". Für die Regel, dass analoge Isomere gleich schnell wandern, bringt obige Tabelle in den Anionen der Valerian- und Kapronsäuren ebenfalls neue Beispiele. Die Affinitätskonstanten der Fettsäuren sind zum grossen Teil schon von

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 266.

Ostwald untersucht worden. Deshalb dürfte es wunderbar erscheinen, dass ich eine schon ausgeführte Arbeit nochmals wiederholt habe. Die Veranlassung hierzu gab mir Herr Professor Ostwald selbst, welcher eine Revision seiner Zahlen an neuen und sorgfältigst hergestellten Präparaten wünschte. Diese waren ihm von Herrn Professor Stohmann in Leipzig gütigst zur Verfügung gestellt worden. Demselben bin auch ich hierfür zu grossem Danke verpflichtet. Ferner hatte Herr Professor Stohmann die Güte, mir eine interessante Reihe von isomeren Säuren $C_{10}H_{11}NO_3$ für meine Untersuchungen zu überlassen.

Um ein vollkommen unabhängiges Vergleichsmaterial für die Fettsäuren zu haben, habe ich mir dieselben im Laboratorium des Herrn Professor G. W. A. Kahlbaum in Basel durch fraktionierte Destillation und Destillation im Vakuum aus den reinsten Präparaten von C. A. F. Kahlbaum in Berlin hergestellt. Herrn Professor Kahlbaum, der mir hierzu nicht nur sein wohlausgestattetes Laboratorium, sondern auch die zum Teil kostbaren Präparate in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, schulde ich vielen Dank. Ich kann an die in seinem Laboratorium verbrachten Wochen nur mit der lebhaftesten Befriedigung zurückdenken.

Über die Destillation der untersuchten Säuren möge kurz folgendes gesagt sein. Durch mehrfache Destillation wurde aus einem mit Platinkolonne versehenen Kölbchen die gleichmässigst siedende Portion der Säure herausfraktioniert. Diese Portion wurde in einem Destillationsapparat, der durch die Kahlbaumsche Quecksilberluftpumpe[1]) auf 0·5 mm evakuiert worden war, nochmals einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die mittelste Portion ist für die Untersuchung verwandt worden. Der Druck stieg während des Destillierens höchstens bis ca. 3 mm. Dadurch, dass in der Minute mittels einer feinen Kapillare 1—2 Luftblasen durch die Flüssigkeit geleitet wurden, wurde ein vollkommen ruhiges Sieden erzielt. Die Quecksilberluftpumpe bewährte sich ausgezeichnet, einmal angelassen, ging sie vollkommen gleichmässig und ruhig weiter, ohne fernere Aufmerksamkeit zu beanspruchen. Die Schnelligkeit, mit der sie den Apparat, dessen Reinigung und sorgfältiges Trocknen allerdings längere Zeit in Anspruch nahm, bis auf 0·5 mm evakuierte, war recht bemerkenswert.

In den folgenden in bekannter Form gegebenen Tabellen bedeutet ein (St.) ein Präparat des Herrn Professor Stohmann, ein (K.) ein im

[1]) Vergl. Georg W. A. Kahlbaum, Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke: Ber. 27, H. 10.

Laboratorium des Herrn Professor Kahlbaum hergestelltes Präparat. (O.) bezeichnet eine Messung des Herrn Professor Ostwald.

Tab. 7. Ameisensäure (O.).

v	μ	$100m$	$100k$
8	15·22	4·05	0·0214
16	21·19	5·63	0·0210
32	29·31	7·79	0·0206
64	40·50	10·78	0·0203
128	55·54	14·76	0·0200
256	75·66	20·12	0·0198
512	102·1	27·10	0·0197
1024	134·7	35·80	0·0195

$K = 0·0214$.

Tab. 8. Essigsäure (O.).

v	μ	$100m$	$100k$
8	4·34	1·193	0·00180
16	6·10	1·673	0·00179
32	8·35	2·380	0·00182
64	12·09	3·33	0·00179
128	16·99	4·68	0·00179
256	23·82	6·56	0·00180
512	32·20	9·14	0·00180
1024	46·00	12·66	0·00177

$K = 0·00180$.

Tab. 9. Propionsäure.

	(St.)			(K.)			(O.)
v	μ	$100m$	$100k$	μ	$100m$	$100k$	$100k$
16	5·191	1·443	0·00132	5·22	1·453	0·00134	0·00130
32	7·341	2·041	0·00133	7·399	2·057	0·00135	0·00134
64	10·40	2·891	0·00135	10·38	2·885	0·00134	0·00134
128	14·57	4·051	0·00134	14·54	4·041	0·00133	0·00135
256	20·38	5·665	0·00133	20·38	5·665	0·00133	0·00133
512	28·25	7·855	0·00131	28·35	7·883	0·00132	0·00131
1024	39·03	10·85	0·00129	39·03	10·85	0·00129	0·00128

$K = 0·00134$.

Die drei Messungen stimmen aufs beste überein. Der Siedepunkt korr. der von mir destillierten Propionsäure lag bei 140°[1]).

Tab. 10. Buttersäure.

	(K.)			(O.)
v	μ	$100m$	$100k$	$100k$
16	5·479	1·539	0·00150	0·00150
32	7·746	2·181	0·00152	0·00149
64	11·0	3·091	0·00154	0·00150

[1]) Siedep. korr. heisst Siedepunkt bezogen auf 760 mm Hg von 0°.

	(K.)			(O.)
v	μ	$100m$	$100k$	$100k$
128	15·31	4·300	0·00151	0·00150
256	21·46	6·027	0·00151	0·00149
512	29·93	8·408	0·00151	0·00147
1024	41·80	11·736	0·00153	0·00144

$K = 0{\cdot}00152.$

Die von mir gemessene Buttersäure war von Metakrylsäure [1]) nicht verunreinigt. Ihr Siedepunkt korr. 163·1°.

Tab. 11. Isobuttersäure.

16	5·272	1·482	0·00139	0·00141
32	7·534	2·116	0·00143	0·00143
64	10·60	2·979	0·00143	0·00145
128	14·87	4·178	0·00142	0·00144
256	20·82	5·849	0·00142	0·00143
512	28·98	8·139	0·00141	0·00142
1024	39·66	11·144	0·00137	0·00140

$K = 0{\cdot}00143.$

Siedep. korr. 153·8°. Die beiden Buttersäuren wurden also wiederum nahe gleich stark gefunden. Die Werte sind gegen die Ostwalds um weniges auseinander gerückt. Jedenfalls dürfte es nun aber definitiv feststehen, dass beide stärker als Propionsäure sind.

Tab. 12. Norm. Valeriansäure.

16	5·618	1·587	0·00160	
32	7·869	2·223	0·00158	0·00161
64	11·11	3·139	0·00159	0·00162
128	15·16	4·382	0·00157	0·00161
256	21·67	6·121	0·00156	0·00159
512	30·24	8·541	0·00156	0·00158
1024	41·34	11·946	0·00159	0·00155

$K = 0{\cdot}00159.$

Tab. 13. Norm. Valeriansäure (K.).

16	5·423	1·532	0·00149
32	7·696	2·174	0·00151
64	10·94	3·061	0·00151
128	15·02	4·244	0·00147
256	21·34	6·027	0·00151
512	29·57	8·354	0·00149
1024	40·64	11·477	0·00146

$K = 0{\cdot}00150.$

[1]) Vgl. Georg W. A. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftmessungen S. 192.

Während die an einem von Herrn Professor **Stohmann** herrührenden Präparat ausgeführte Messung mit einer „alten Messung“ Herrn Professor **Ostwalds** ziemlich gut übereinstimmt, weicht die Konstante der von mir destillierten Säure erheblich von den beiden ersteren ab. Der Siedep. korr. meiner Säure lag bei 184·7°. Der Schmelzpunkt welchen Herr Professor **Kahlbaum** bei einer früher untersuchten normalen Valeriansäure bei — 100° gefunden hatte, wurde schon bei — 39° gefunden. Und zwar war derselbe bei verschiedenen Fraktionen des Vakuumdestillates konstant. Dies dürfte für eine grosse Reinheit meines Präparates sprechen. Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes stimmte mit dem von **Ostwald** gemessenen vollkommen überein.

Tab. 14. Isovaleriansäure (K.).

	I.			II.		
μ	μ	$100m$	$100k$	μ	$100m$	$100k$
16	5·662	1·602	0·00163	5.729	1·621	0·00167
32	8·05	2·278	0·00166	8·15	2·306	0·00168
64	11·31	3·201	0·00166	11·4	3·225	0·00168
128	15·91	4·501	0·00166	15·91	4·501	0·00166
256	22·22	6·288	0·00165	22·36	6·326	0·00167
512	30·83	8·745	0·00164	31·05	8·785	0·00166
024	41·95	11·866	0·00160	42·66	12·07	0·00162

	III.		
16	5·729	1·621	0·00167
32	8·05	2·278	0·00166
64	11·36	3·216	0·00167
128	15·96	4·517	0·00167
256	22·36	6·326	0·00167
512	31·05	8·785	0·00166
1024	42·73	12·09	0·00163

$K = 0·00167$.

Die Isovaleriansäure ist, wie **Erlenmeyer**[1]) vermutete und **Conrad** und **Bischoff**[2]) nachgewiesen haben, ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure. Ich versuchte dieselben durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu trennen. Unter I. steht die Säure vor der Destillation, unter II. und III. zwei Fraktionen. Dieselben geben, wie man sieht, alle drei dieselben Konstanten. Falls also, was bei den nahen Siedepunkten der Säuren allerdings zu bezweifeln, eine Trennung derselben eingetreten ist, dürften dieselben die gleichen Affinitätskonstanten besitzen. Die Siedekonstanten dieses Säuregemisches

---

[1]) Lieb. Ann. **160**, 299. 1871.
[2]) Lieb. Ann. **204**, 157. 1880.

ergaben nach Kahlbaum ebenfalls vorzügliche Konstanten. Hervorzuheben ist, dass das Natriumsalz dieser Säuren die gleiche Leitfähigkeit zeigte, wie das Salz der normalen Säure.

Jahn und Möller[1]) fanden die Differenz des molekularen Brechungsvermögens zwischen Isovalerian- und Isobuttersäure grösser als zwischen norm. Propion- und Buttersäure. Ein analoges Verhalten zeigen die Affinitätskonstanten dieser Säuren.

Tab. 15. Norm. Kapronsäure (K.)

v	μ	$100m$	$100k$
32	7·331	2·079	0·00138
64	10·39	2·946	0·00138
128	14·52	4·115	0·00138
256	20·25	5·745	0·00137
512	28·10	7·969	0·00135
1024	39·00	11·06	0·00138

$K = 0·00138.$

Eine aus einem unreinen Produkt mittels Zinkacetat hergestellte Säure erwies sich noch nicht als genügend rein. Herr Professor Kahlbaum hatte die Güte, dieselbe nochmals zu reinigen. Die zur Reinigung angewandte Methode beruhte darauf, dass die Baryumsalze der höheren Fettsäuren in Wasser schwer löslich sind und etwa noch in Lösung vorhandene Anteile sich in Form saurer Salze durch eingeleitete Kohlensäure niederschlagen lassen. Die so gereinigte Säure hatte einen Schmelzpunkt von — 5·4°. Siedep. 205·7°.

Tab. 16. Isobutylessigsäure.

	(St.)			(K.)			(O.)
v	μ	$100m$	$100k$	μ	$100m$	$100k$	$100k$
32	7·424	2·109	0·00142	7·526	2·138	0·00146	
64	10·48	2·909	0·00141	10·56	3·000	0·00145	0·00145
128	14·69	4·173	0·00142	14·94	4·244	0·00147	0·00144
256	20·63	5·867	0·00143	20·93	5·947	0·00147	0·00146
512	28·63	8·134	0·00141	29·08	8·271	0·00146	0·00143
1024	40·02	11·37	0·00143	40·41	11·48	0·00146	0·00145

$K = 0·00145.$

Die Konstanten des Ostwaldschen und meines Präparates weichen nur wenig voneinander ab, während die des Stohmannschen Präparates etwas tiefer, aber noch im Bereich der Fehlergrenze liegt. Der korr. Siedep. war 199·7°.

[1]) Diese Zeitschr. 13, 394.

Tab. 17. Diäthylessigsäure (St.).

v	μ	$100m$	$100k$
64	12·26	3·490	0·00188
128	16·89	4·797	0·00189
256	23·63	6·713	0·00189
512	34·77	9·879	0·00190
1024	45·27	12·86	0·00186

$K = 0{\cdot}00189$.

Auffälligerweise scheint die Diäthylessigsäure stärker zu sein als ihre beiden vorstehenden Isomeren, ja sogar die Essigsäure an Acidität zu übertreffen. Das Leitvermögen des Natriumsalzes wurde denen der isomeren Säuren gleich gefunden.

Tab. 18. Heptylsäure (K.).

v	μ	$100m$	$100k$
128	14·13	4·014	0·00131
256	19·75	5·610	0·00130
512	27·67	7·860	0·00131
1024	38·16	10·84	0·00129

$K = 0{\cdot}00131$.

Tab. 19. Kaprylsäure (K.).

v	μ	$100m$	$100k$
256	20·55	5·88	(0·00144)
512	28·63	8·25	(0·00143)
1024	40·17	11·49	(0·00144)

($K = 0{\cdot}00144$.)

Tab. 20. Pelargonsäure (St.).

v	μ	$100m$	$100k$
1226	38·75	11·04	(0·00112)
2452	53·14	15·14	(0·00111)

$K = 0{\cdot}00112$.

Der korr. Siedep. der Heptylsäure 221·3°, der Kaprylsäure 237·5°.

Es ist auffallend, dass Kaprylsäure noch stärker gefunden wurde als Heptylsäure. Die Messung ihres Natriumsalzes ergab eine etwas grössere, als die zu erwartende Geschwindigkeit ihres Anions. Es dürfte allerdings die Genauigkeit dieser Messung durch die schwere Löslichkeit der Kaprylsäure beeinträchtigt sein.

Um das Resultat sämtlicher Messungen nochmals überschauen zu können, folgt eine Zusammenstellung der gefundenen Konstanten:

	$K = 100k$
1. Ameisensäure	0·0214
2. Essigsäure	0·00180
3. Propionsäure	0·00134
4. Norm. Buttersäure	0·00152
5. Isobuttersäure	0·00143

	$K = 100k$
6. Norm. Valeriansäure	0·00150
7. Isovaleriansäure	0·00167
8. Kapronsäure	0·00138
9. Isobutylessigsäure	0·00145
10. Diäthylessigsäure	0·00189
11. Heptylsäure	0·00131
12. Kaprylsäure	(0·00144)
13. Pelargonsäure	(0·00112).

Aus vorliegenden Zahlen lassen sich keine Regelmässigkeiten für die Affinitätsgrössen der einbasischen gesättigten Fettsäuren herleiten. Die von Ostwald an seinen früheren Messungen beobachtete Regellosigkeit tritt an den Neubestimmungen, welche die alten ja vollkommen bestätigen, in gleicher Weise hervor. Von den Gliedern mit einer paaren Anzahl von C-Atomen finden wir eins zwar immer stärker als das um ein C-Atom ärmere, doch wird auch diese Regel nicht von sämtlichen Isomeren dieses Gliedes eingehalten. Ähnlich hat Bredig[1]) die Unterschiede der Konstanten zwischen den homologen Aminen der Fettreihe nur unbedeutend und ohne regelmässige Reihenfolge gefunden.

Diese Regellosigkeit veranlasste Lellmann und Schliemann[2]), die aus der Leitfähigkeit berechneten Affinitätskonstanten der Fettsäuren mit ihrem auf chemischem Wege durch Beobachtung der Verteilung einer starken Basis zwischen zwei schwachen Säuren gefundenen Konstanten zu vergleichen. Dass dieser Vergleich zu einem nicht eben günstigen Resultat führen musste, haben dieselben Forscher schon durch ihre vorhergehenden Versuche gezeigt. Auch hatten sie den Grund für diese Abweichungen, der in ihrem Lösungsmittel 50 % Alkohol zu suchen ist, bereits erkannt und ausgesprochen. Trotzdem hatte Herr Lellmann von neuem Versuche (und zwar zum Vergleich mit Ostwalds Konstanten) in demselben Lösungsmittel ausgeführt, ohne vorher die abweichenden Dissociationsverhältnisse der Fettsäuren im wässrigen Alkohol näher untersucht oder deren Untersuchung abgewartet zu haben. Die Affinitätsgrössen der Säuren, nach der Formel von Ostwald aus ihrer Leitfähigkeit berechnet, sind abhängig von ihrer Dissociation. Diese letztere ist aber, wie Verfasser ja auch selbst bemerkt haben, in wässrigem Alkohol eine andere als in reinem Wasser. Es ist daher auch eine notwendige Folge, dass die Affinitäten der Säuren andere sind. Dass sie vielleicht proportional jenen in Wasser gefundenen sein

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 307.
[2]) Lieb. Ann. **274**, 141.

könnten, können wir, ehe nicht Experimentaluntersuchungen dies dargethan haben, nicht ohne weiteres annehmen. Lellmann und Schliemann müssen dies vorausgesetzt haben, da sie ihrer Verwunderung über den Nichtparallelismus ihrer Konstanten mit denen von Ostwald Ausdruck gaben. Fast zu derselben Zeit mit Lellmanns dritter Abhandlung „über die Affinitätsgrössen der Säuren" hatte Wakeman[1]) seine Resultate über den Einfluss eines anderen Mediums als Wasser auf die elektrolytische Dissociation mitgeteilt. Dieselben beweisen zur Evidenz, dass vorläufig eine Vergleichung der Lellmannschen Konstanten mit den Affinitätskonstanten aus der Leitfähigkeit noch nicht möglich ist. Es wurde bewiesen, dass die Formel $k = \frac{m^2}{v(1-m)}$ nur in ihrer Anwendung auf homogene Lösungsmittel richtig ist. Ferner zeigt ein Vergleich zwischen den in wässrigen alkoholischen Grössen und den in Wasser allein erhaltenen Resultaten der verschiedenen Säuren, dass der Einfluss des Alkohols, die Dissociation zu verringern, bei den verschiedenen Säuren relativ verschieden ist. Auch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Wasser-Alkohol und denen in Wasser (gemessen an der Inversion des Rohrzuckers bei Gegenwart von Cyanessigsäure) ist keineswegs dem Verhältnis der entsprechenden Leitfähigkeit proportional. Das System, welches Lellmann und Schliemann zur Vergleichung von Affinitätskonstanten auswählten, ist viel komplizierter, als sie annahmen, und dürfte sich daher nicht für die Bestimmung dieser Konstanten empfehlen. Dass sie ferner bei ihren in wässriger Lösung ausgeführten Versuchen Abweichungen vom Guldberg-Waageschen Gesetz der Massenwirkung fanden, konnte man bei Berücksichtigung der „die Erscheinungen verwirrenden elektrolytischen Dissociation[2])" voraussehen. Denn Xanthol als schwache Säure und Helianthin als schwache Base sind hydrolytischer Dissociation unterworfen. Auch in diesem System ist also das Gleichgewicht ein viel komplizierteres, als die Verfasser annahmen.

Das Oszillieren ihrer Konstanten, über dessen Ursachen Herr Lellmann sehr weitgehende Spekulationen angestellt hat, dürfte wohl eher, wie auch Bredig[3]) annimmt, von der Einwirkung ihres „indifferenten" Lösungsmittels, nämlich spurenweiser Esterbildung, ein bekanntlich umkehrbares Zeitphänomen, herrühren.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11,** 49.
[2]) Lieb. Ann. **270,** 205.
[3]) Diese Zeitschr. **13,** 329.

Im Anschluss an vorliegende Untersuchungen teile ich noch die mittels ihrer Leitfähigkeit bestimmten Affinitätskonstanten einer Reihe isomerer mit der Hippursäure verwandter Säuren mit. Die Präparate verdanke ich der Güte des Herrn Professor Stohmann in Leipzig.

μ_∞ ist gleich 350 angenommen worden.

Tab. 21. *o*-Tolursäure $\left.\begin{matrix} CH_3C_6H_4CO \\ H \end{matrix}\right\} NCH_2COOH$.

v	μ	$100m$	$100k$
256	69·80	19·94	0·0194
512	93·93	26·84	0·0192
1024	124·8	35·64	0·0192

$K = 0·0193$.

Tab. 22. *m*-Tolursäure.

v	μ	$100m$	$100k$
253	72·06	20·59	0·0211
506	96·91	27·70	0·0209
1012	128·5	36·71	0·0210
2024	164·3	46·94	0·0205

$K = 0·0210$.

Tab. 23. *p*-Tolursäure.

v	μ	$100m$	$100k$
275·4	73·20	20·91	0·0201
550·8	48·17	28·05	0·0199
1101·6	130·00	37·15	0·0199
2203·2	166·90	47·68	0·0200

$K = 0.0200$.

Nach Ostwald[1]) ergab sich für die Hippursäure $K = 0·0222$. Durch Eintritt von Methyl ist also die Konstante etwas herabgedrückt worden und zwar in der Orthostelle am meisten. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der Toluylsäuren, bei denen Methyl in der Orthostellung die Konstante der Benzoësäure auf das doppelte erhöht, während es in der Meta- und Parastelle gleichfalls erniedrigend wirkt.

Tab. 24. *o*-Alanintolursäure $\left.\begin{matrix} CH_3C_6H_4CO \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NCHCOOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$.

v	μ	$100m$	$100k$
411·4	79·98	22·85	0·0165
822·8	107·9	30·84	0·0164
1645·6	141·3	40·37	0·0166

$K = 0·0165$.

Tab. 25. *p*-Analintolursäure.

v	μ	$100m$	$100k$
408·5	81·08	23·16	0·0171
817·0	107·6	30·73	0·0167
1634·0	141·5	40·42	0·0168

$K = 0·0169$.

---

[1]) Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren, diese Zeitschr. **3**, 190.

Durch Eintritt von Methyl in den Glykokollrest wird die Konstante noch weiter heruntergedrückt, und zwar ist wiederum die Orthosäure etwas schwächer als Para.

Tab. 26. Phenacetursäure $C_6H_5CH_2CO \mid NCH_2COOH$.
H

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
133	52·88	15·11	0·0203
266	72·05	20·58	0·0201
532	97·27	27·79	0·0201
1064	128·6	36·73	0·0201

$K = 0{\cdot}0202$.

Die Säure ist schwächer sowohl wie Acetursäure $K = 0{\cdot}0230$, als Hippursäure $K = 0{\cdot}0222$ und gleich stark p-Tolursäure.

Tab. 27. Benzoylalanin $C_6H_5CO \mid NCHCOOH$.
$H \quad | $
CH_3.

128	51·35	14·67	0·0197
256	70.12	20·04	0·0196
512	93·85	26·81	0·0192
1024	124·7	35·63	0·0193

$K = 0{\cdot}0196$.

Der Eintritt von Methyl in den Glykokollrest schwächt in gleicher Weise wie bei den Alanintolursäuren die Konstante ab. Und zwar ist die abschwächende Wirkung, wie aus Vergleichung mit den Tolursäuren, namentlich Para-Tolursäure, hervorgeht, die gleiche als die durch Eintritt von Methyl in die Benzoylgruppe hervorgerufene.

Tab. 28. Benzoyl-Sarkosin $C_6H_5CO \mid NCH_2COOH$.
CH_3

64	57·55	16·44	0·0505
128	78·08	22·31	0·0501
256	105·3	30·06	0·0505
512	137.2	39·18	0·0493
1024	175·6	50·15	0·0493

$K = 0{\cdot}0505$.

Der Ersatz des Amidwasserstoffes durch Methyl ruft eine starke Erhöhung der Konstanten hervor. In gleicher Weise zeigt sich Sarkosin als ziemlich starke Säure, während Alanin nur sehr wenig den Strom leitet. Leider stand mir zur Untersuchung nur eine Spur Sarkosin zur Verfügung.

Tab. 29. Sarkosin $CH_3 \mid NCH_2COOH$.
H

914	228·6

Tab. 30. Alanin $CH_3.CH(NH_2).COOH$.

v	μ	$100m$	$100k$
64	0·335		
128	0·510		
256	0·862		
512	1·501		
1024	2·616		

Tab. 31. Anisursäure $C_6H_4OCH_3CO \mid NCH_2COOH$.
H

v	μ	$100m$	$100k$
716·9	100·8	28·78	0·0162
1433·8	132·9	37·96	0·0162
2867·6	169·4	48·39	0·0158

$K = 0·0162$.

Der von Ostwald an der Oxybenzoësäure [1]) gefundene Einfluss des Hydroxyls, das in Ortho- eine Steigerung, in Para- eine Schwächung und in Metastelle nur geringe Änderung der Konstanten hervorruft, tritt auch bei dieser Säure zu tage. Gleichzeitig wird durch das mit eingetretene Methyl die Schwächung der Konstanten wieder aufzuheben versucht. Dasselbe hatte Ostwald ebenfalls an der Anissäure beobachtet.

Es ist von Herrn Professor Stohmann [2]) des öfteren darauf hingewiesen worden, dass der Wärmewert isomerer Säuren stets in gleicher Richtung geht wie ihr elektrisches Leitvermögen, derart, dass diejenige Säure, der das höhere Leitvermögen zukommt, auch einen höheren Wärmewert besitzt als die von geringerem Leitvermögen. In folgender Tabelle sind die mir von Herrn Professor Stohmann gütigst mitgeteilten Wärmewerte vorstehender Säuren verzeichnet.

	Kal.
o-Tolursäure	1168·2
m-Tolursäure	1167·6
p-Tolursäure	1168·1
Benzoyl-Alanin	1168·7
Benzoyl-Sarkosin	1180·9
Phenacetursäure	1165·5
o-Alanintolursäure	1322·3
p-Alanintolursäure	1320·2
Anisursäure	1135·7

Aus vorliegender Tabelle ergeben sich die Wärmewerte für die Tolursäuren, Benzoyl-Alanin und Phenacetursäure als ziemlich gleich,

[1]) Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren, diese Zeitschr. **3**, 247 u. 266.
[2]) Kalorimetrische Untersuchungen XXX. S. 629.

dasselbe darf auch, jedenfalls im Rahmen dieses Vergleiches, für die Dissociationskonstanten der Säuren gelten. Benzoyl-Sarkosin zeigt sowohl einen höheren Wärmewert wie auch eine höhere Affinitätskonstante. Dasselbe ist von Alanin und Sarkosin zu sagen. Anisursäure, zwar keine Isomere zu den obigen Säuren, zeigt ein Fallen beider Grössen. Die Alanintolursäuren dagegen, welche eine bedeutende Steigerung ihres Wärmewertes verzeichnen, haben eine abgeschwächte Konstante. Dieses entgegengesetzte Verhalten dürfte daraus erklärt sein, dass sie zu den vorgenannten Säuren in keinem isomeren, sondern homologen Verhältnis stehen.

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, meinen Dank auszusprechen für die Ratschläge und das Wohlwollen, mit denen er mich sowohl während meiner Studienzeit als auch bei dieser Arbeit unterstützt hat. Gleichfalls zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Dr. J. Wagner, Dr. M. le Blanc und Dr. Th. Paul.

Über das Drehungsvermögen der Links-Äpfelsäureester.

Von

R. Anschütz und **H. Reitter.**

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die erste homologe Reihe optisch aktiver Substanzen waren die Rechts-Weinsäureester, die der eine von uns (A.) vor Jahren gemeinschaftlich mit seinem Freunde Amé Pictet kennen lehrte[1]). Im Anschluss an diese Untersuchungen sollten damals andere homologe Reihen optisch aktiver, einfacherer Verbindungen dargestellt werden, auch sollten sich die Beobachtungen auf eine grössere Anzahl von Gliedern der Reihen erstrecken. Der Ausführung dieser Absicht stellten sich bei den Links-Äpfelsäureestern experimentelle Schwierigkeiten entgegen, so dass die Arbeiten jahrelang ruhten. Mittlerweile sind von anderen Seiten optisch aktive homologe Verbindungen verschiedener Art untersucht worden. Dies bestimmte uns, die alten Versuche wieder aufzunehmen, und wenn auch die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse keineswegs etwas Abgeschlossenes darbieten, so wollen wir doch unsere mit den vier ersten Gliedern der Reihe der Links-Äpfelsäureester und der Acetyl-links-Äpfelsäureester ausgeführten Beobachtungen mitteilen, weil sich für dieselben verschiedene geschätzte Fachgenossen interessieren.

Zur Darstellung der Links-Äpfelsäureester diente wie früher[2]) die von Anschütz und Amé Pictet an den Weinsäureestern ausgearbeitete Methode. Den damals in dieser Hinsicht von dem einen von uns gemachten Angaben haben wir wenig hinzuzufügen. Trotz guter Kühlung auf — 10° bis — 15° beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholischen Lösungen der Links-Äpfelsäure wurde stets das Auftreten kleiner Mengen von Fumarsäureester und Fumarsäure beobachtet. Es gehörte vier- bis sechsmaliges, sorgfältiges Ausfraktionieren unter stark vermindertem Druck dazu, um die Ester im Zustand völliger Reinheit zu gewinnen. Die Ausbeute ist zufriedenstellend, wenn man mit einem beträchtlichen Überschuss von Alkohol arbeitet. Es wurden an

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1175.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1952.

reinen Hauptfraktionen vom Gewicht der angewendeten Links-Äpfelsäure erhalten:

70% Methylester
92 „ Äthylester
140 „ *n*-Propylester
70 „ *n*-Butylester.

Der *n*-Butylalkohol stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum.

Zur Darstellung der entsprechenden Acetyl-links-Äpfelsäureester wurden diejenigen Anteile dieser Hauptfraktionen verwendet, deren Siedepunkte um ein geringes vom Siedepunkte des reinen Esters abwichen. Acetylchlorid im Überschuss mit den Estern zusammengegebracht, wirkte am heftigsten auf den Methylester ein. Die Reaktion zwischen Acetylchlorid und dem *n*-Propyl-, sowie dem *n*-Butylester wird zweckmässig auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Die Hauptfraktionen gehen bei der Destillation unter stark vermindertem Druck nahezu konstant über. Die Ausbeute entsprach ungefähr dem Gewicht des angewendeten Links-Äpfelsäureesters.

Die vier Links-Äpfelsäureester und die vier Acetyl-links-Äpfelsäureester sind farblose Flüssigkeiten, etwa so beweglich wie Glykol. Die Links-Äpfelsäureester riechen schwach, nicht gerade angenehm, die Acetyl-links-Äpfelsäureester sind fast geruchlos

Veranlasst durch eine Anfrage von Herrn W. Wislicenus[1]) gehen wir zunächst auf das Verhalten der Links-Äpfelsäureester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein. Wir haben für den Links-Äpfelsäuremethylester unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 242°, für den Links-Äpfelsäureäthylester den Siedepunkt 253° ermittelt. Der Siedepunkt des Links-Äpfelsäureäthylesters stimmt überein mit dem von W. Wislicenus beobachteten Siedepunkt des $[d+l]$-Äpfelsäureesters unter gewöhnlichem Druck. Die frühere Angabe von Anschütz und Bennert über die Zersetzung des Links-Äpfelsäureesters bei gewöhnlichem Druck beruht trotzdem keineswegs auf einem Irrtum. Damals war es beabsichtigt, die Zersetzungsbedingungen monosubstituierter Bernsteinsäureester zu ermitteln. Der Verlauf der Versuche wurde beim Monobrombernsteinsäureester folgendermassen beschrieben[2]): „Um die Zersetzung möglichst glatt zu Ende zu führen, wurde die Substanz ungefähr 20 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt und dann sehr langsam destilliert". Es wurde so langsam destilliert, dass überhaupt gerade noch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2449.
[2]) Lieb. Ann. **254**, 164.

Destillation stattfand. Unter denselben Bedingungen wurde damals aus Links-Apfelsäuremethylester fast quantitativ Fumarsäuremethylester erhalten, und wir zweifeln nicht daran, dass sich der Äthylester der $[d+l]$-Äpfelsäure ebenso be- oder besser gesagt misshandelt auf dieselbe Weise zersetzen lässt.

Leichter als der Links-Äpfelsäuremethylester zersetzte sich der Acetyl-links-Äpfelsäuremethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Die folgenden analytischen Ergebnisse sind mit den acht dargestellten Links-Äpfelsäureestern, deren physikalische Konstanten die weiter unten gegebene Zusammenstellung enthält, gewonnen worden.

1. **Links-Äpfelsäuremethylester:** gef. $C = 44{\cdot}42$, $H = 6{\cdot}15$; ber. $C = 44{\cdot}44$, $H = 6{\cdot}17$.
2. **Links-Äpfelsäureäthylester:** gef. $C = 50{\cdot}50$, $H = 7{\cdot}31$; ber. $C = 50{\cdot}52$, $H = 7{\cdot}36$.
3. **Links-Äpfelsäure-*n*-Propylester:** gef. $C = 54{\cdot}98$, $H = 8{\cdot}45$; ber. $C = 55{\cdot}05$, $H = 8{\cdot}26$.
4. **Links-Äpfelsäure-*n*-Butylester:** gef. $C = 58{\cdot}45$, $H = 8{\cdot}89$; ber. $C = 58{\cdot}54$, $H = 8{\cdot}95$.

5. **Acetyl-links-Äpfelsäuremethylester:** gef. $C = 47{\cdot}29$, $H = 5{\cdot}88$; ber. $C = 47{\cdot}06$, $H = 5{\cdot}88$.
6. **Acetyl-links-Äpfelsäureäthylester:** gef. $C = 51{\cdot}59$, $H = 7{\cdot}03$; ber. $C = 51{\cdot}72$ $H = 6{\cdot}90$.
7. **Acetyl-links-Äpfelsäure-*n*-Propylester:** gef. $C = 55{\cdot}37$, $H = 7{\cdot}75$; ber. $C = 55{\cdot}38$, $H = 7{\cdot}69$.
8. **Acetyl-links-Äpfelsäure-*n*-Butylester:** gef. $C = 58{\cdot}39$, $H = 8{\cdot}38$; ber. $C = 58{\cdot}33$, $H = 8{\cdot}33$.

Die Siedepunkte unter vermindertem Druck, die Dichten und das Drehungsvermögen der l-Äpfelsäureester und Acetyl-l-Äpfelsäureester.

Namen der Verbindungen	Siedepunkt	Druck in mm	d^{20}_{4}	α^0	$\alpha^0_{[D]}$	$M_{[D]}$	Differenz
1. l-Äpfelsäuremethylester	122°	12	1·2334	− 8·449	− 6·883	− 11·150	+ 9·076
2. l-Äpfelsäureäthylester	129·2—129·6	12	1·1280	− 12·007	− 10·645	− 20·226	+ 5·064
3. l-Äpfelsäure-*n*-Propylester	150	12	1·0736	− 12·455	− 11·601	− 25·290	+ 1.086
4. l-Äpfelsäure-*n*-Butylester	169·4—170·4	12—13	1·0382	− 11·132	− 10·722	− 26·376	
5. Acetyl-l-Äpfelsäure-methylester	131·8—132	12	1·1983	− 27·398	− 22·864	− 46·64	+ 5·79
6. Acetyl-l-Äpfelsäureäthylester	141·2—141·4	13	1·1169	− 25·244	− 22·601	− 52·43	+ 6·53
7. Acetyl-l-Äpfelsäure-*n*-Propylester	158·6—159·2	12	1·0729	− 24·328	− 22·675	− 58·96	− 1·58
8. Acetyl-l-Äpfelsäure-*n*-Butylester	177·4—178·2	12—13	1·0430	− 20·782	− 19·925	− 57·38	

Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte dieser Ester diente ein Brühlsches Pyknometer. Das optische Drehungsvermögen wurde mit einem Wildschen Polaristrobometer, Rohrlänge 200 mm, nach Landolts Vorschriften ausgeführt. Die angegebenen Zahlen für α^0 sind daher Mittelwerte aus 32 Ablesungen. Die Temperatur, bei der das Drehungsvermögen bestimmt wurde, betrug stets 20°, das Thermometer war in $^1/_5{}^0$ geteilt. Die Differenzen zwischen dem molekularen Drehungsvermögen der Links-Äpfelsäureester und der entsprechenden Acetyl-links-Äpfelsäureester sind nahezu gleich.

Auf die Thatsache, dass das molekulare Drehungsvermögen der Links-Äpfelsäureester und der Rechts-Weinsäureester bis zu den Butylestern immer langsamer wächst, ist wohl die Konfiguration der Radikale von wesentlichem Einfluss. Bei den normalen, mehr als zwei miteinander verbundene Kohlenstoffatome enthaltenden Radikalen sind die Kohlenstoffatome nicht auf einer geraden, sondern auf einer gekrümmten Linie angeordnet. Die Radikale der höheren Alkohole stellen wahrscheinlich spiralförmige Gebilde im Raum dar. Es könnte daher das Drehungsvermögen bei den Gliedern einer homologen Reihe periodisch zu- und abnehmen.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind die höheren homologen Ester der Links-Äpfelsäure und Rechts-Weinsäure in den Kreis der Untersuchung hereinzuziehen, auch sollen die Radikale einer Reihe normaler Fettsäuren an Stelle der alkoholischen Wasserstoffatome der Säureester eingeführt werden.

Übrigens wäre die gegenseitige Lage dieser Radikale auch auf die Lage der Schwerpunkte der Moleküle der betreffenden Ester von Einfluss.

Spektrochemie des Stickstoffs. III[1]).

Von

J. W. Brühl.

Die spektrometrischen Konstanten des Stickstoffs in den Aminen.

Wir kommen nunmehr zu einer unserer wichtigsten Aufgaben: zur Ableitung der Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs in seinen verschiedenen Bindungsformen. Dass diese von wesentlichem Einfluss auf das optische Verhalten sind, wurde bereits in der zweiten Abhandlung, bei der Untersuchung der Isomerieverhältnisse, nachgewiesen. Dort hat sich auch schon eine spektrochemische Klassifikation der Stickstoffverbindungen ergeben, welcher wir nun in der Hauptsache folgen werden. Wir beginnen mit den verhältnismässig einfachsten Körpern, mit den Aminen.

Primäre Amine.

In der folgenden Tabelle 1 sind diejenigen Beobachtungsresultate vereinigt, welche zur Ableitung der Grundwerte bei den primären Aminen geeignet sind. Der Raumersparnis halber wurden sowohl die Molekularrefraktionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$, als auch die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ fortgelassen, und es findet sich bei jeder Verbindung unmittelbar die Atomrefraktion des einzelnen Stickstoffatoms angegeben, nämlich $\mathfrak{r}_\alpha$ und $\mathfrak{r}_{Na}$ und die Atomdispersion $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$. Diese Werte wurden erhalten, indem man von den in den grossen Tafeln der ersten Abhandlung enthaltenen Molekularrefraktionen und -dispersionen die spektrometrischen Äquivalente des mit dem Stickstoff vereinigten Restes abzog, und zwar entsprechend der jedem Körper zukommenden Saturationsformel. Bei Propylamin, C_3H_9N, ergaben sich also die Konstanten des Stickstoffatoms durch Subtraktion der für C_3H_9 berechneten Werte, bei Allylamin, $C_3H_7 |{=}N$, durch Subtrahieren der Beträge für $C_3H_7 |{=}$, bei Äthylendiaminhydrat, $C_2H_{10}O'N_2$, indem man von den Molekularkonstanten die Werte für $C_2H_{10}O'$ abzog und den Rest, für N_2, halbierte, u. s. w.

---

[1]) Erste Abhandl.: Diese Ztschr. **16**, 193; zweite Abhandl. a. a. O. 226 (1895).

Die zu diesem Zwecke benutzten Atomrefraktionen $\mathfrak{r}_\alpha$ und Atomdispersionen $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$ sind die vor einigen Jahren von mir neu abgeleiteten [1]), für $\mathfrak{r}_{Na}$ dienten die von Conrady [2]) berechneten Werte. Mit Hilfe dieser Konstanten und der in den Haupttafeln der ersten Abhandlung enthaltenen Daten hat man es in der Hand, jede einzelne Zahl der folgenden Tabellen zu verifizieren.

Vergleicht man nun die Atomrefraktionen $\mathfrak{r}_\alpha$ oder $\mathfrak{r}_{Na}$, welche sich so für den Stickstoff in den verschiedenen primären Aminen ergeben, so zeigt sich eine sehr nahe Übereinstimmung der einzelnen Werte, welche um so vollkommener erscheint, wenn man bedenkt, dass nicht allein die gesamten Versuchsfehler auf diese kleinen Differenzergebnisse abgeladen werden, sondern auch alle diejenigen konstitutiven Einflüsse, welche in den Saturationsformeln nicht zum Ausdruck kommen. Derartige Einflüsse sind demnach bei den vorstehend angeführten Körpern jedenfalls nur von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 1.

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
1. Propylamin	C_3H_9N	2·29	2·44	0·07
2. Isopropylamin	C_3H_9N	2·45	2·61	0·08
3. Butylamin sekund.	$C_4H_{11}N$	2·36	2·50	0·08
4. Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	2·28	2·41	0·07
5. Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	2·37	2·49	0·06
6. Allylamin	$C_3H_7 \mid = N$	2·16	2·35	0·08
7. Kamphylamin	$C_{10}H_{19} \mid = N$	2·42	2·43	0·08
8. Äthylendiamin	$C_2H_8N_2$	2·28	2·41	0·08
9. Äthylendiaminhydrat	$C_2H_{10}O'N_2$	2·19	2·37	0·07
	Mittelwerte für $^{H_2}N-C-$	2·311	2·446	0.074

Ebenso ist die Atomdispersion $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$ dieser Substanzen von geradezu überraschender Stetigkeit, indem die Abweichungen nirgends die möglichen Versuchsfehler überschreiten.

Im einzelnen sind noch folgende, in Tabelle 1 enthaltenen Resultate hervorzuheben.

Bei dem Allylamin, dessen Konstitution der Formel $CH_2 = CH.CH_2.NH_2$ entspricht, ergeben sich für den Stickstoff annähernd dieselben Konstanten wie aus den paraffinischen Aminen, wenn für die Äthylenbindung die gewöhnlichen Werte eingeführt werden. Ähnliches gilt für das Kamphylamin. Dass die Saturation dieses Körpers durch die Formel $C_{10}H_{19} \mid = N$ ausgedrückt werden muss, also die Gegenwart

[1]) J. W. Brühl, Diese Zeitschr. **7**, 191 (1891).

[2]) loc. cit. **3**, 226 (1889).

einer Äthylenbindung anzunehmen ist, folgt unzweifelhaft aus dem spektrometrischen Verhalten — der Stetigkeit der Refraktions- und Dispersionskonstanten des Stickstoffatoms, während chemisch eine direkte Begründung dieser Saturationsformel noch aussteht. Da das Kamphylamin aus dem zugehörigen Nitril $C_9H_{15}|=CN$ erhalten wird, so folgt zugleich, dass die Amingruppe, wie im Allylamin, aliphatisch gebunden ist, $-CH_2.NH_2$.

Interessant sind ferner die Ergebnisse bei dem Äthylendiamin und dem Äthylendiaminhydrat, welche Körper die Tabelle 1 beschliessen. Die Gegenwart von zwei Amingruppen in der Verbindung $\begin{matrix} CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{matrix}$ übt wie ersichtlich auf die Grösse der Konstanten der Stickstoffatome keinen besonderen Einfluss aus, ebensowenig aber auch die Anwesenheit der Wassermolekel in dem Hydrat. Dass die Konstitution desselben etwa durch die Formel $\begin{matrix} CH_2 - NH_3.OH \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{matrix}$ oder gar $\begin{matrix} CH_2 - NH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - NH_2.OH \end{matrix}$ ausgedrückt werden könnte, ist höchst unwahrscheinlich, da in diesem Körper alsdann fünfwertiger Stickstoff vorhanden wäre und es nach dem ausserordentlich konstitutiven optischen Verhalten dieses Elementes nicht wohl anzunehmen ist, dass die Änderung der Valenz auf die spektrometrischen Konstanten von keinem bemerkbaren Einfluss sein sollte. Das Äthylendiaminhydrat ist demnach ungeachtet seiner grossen Beständigkeit in der That eine echte Molekularverbindung von der Formel $C_2H_4(NH_2)_2 + H_2O$.

Vergleicht man die für das aliphatisch gebundene Stickstoffatom in den Primäraminen ermittelten Konstanten mit denjenigen, welche ich zwei Jahre zuvor[1]) für den Stickstoff im Ammoniakgas, im Hydroxylamin und im β-Methylhydroxylamin, $(CH_3)HNOH$, abgeleitet hatte, so zeigt sich das folgende:

Tabelle 2.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
In Primäraminen, aliphatisch gebunden	H_2N-C-	2·311	2·446	0·074
im Ammoniakgas	H_3N	2·321	2·497	0·072
im Hydroxylamin	H_2N-O	2·349	2·510	0·067
im β-Methylhydroxylamin	$HN\langle^{C-}_{O}$	2·325	2·479	0·076

Weder die Atomrefraktionen, noch die Atomdispersion des Stickstoffs ändert sich also bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch Sauerstoff oder durch aliphatischen Kohlenstoff. Es

[1]) J. W. Brühl, Berichte **26**, 2519 (1893).

ist sogar keine Änderung nachweisbar, wenn zwei Wasserstoffatome vertreten werden, das eine durch Hydroxylsauerstoff, das andere durch aliphatischen Kohlenstoff. Alle gleichnamigen Konstanten ergeben sich vielmehr als innerhalb der Versuchsfehler identisch. Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, dass auch die Hydroxylaminäther oder die sogenannten α-Hydroxylamine mit aliphatisch gebundenem Kohlenstoff, also die Körper $H_2NO - CR_3$, für das Stickstoffatom die nämlichen Konstanten ergeben werden[1]).

Wie schon oben bei Allylamin und Kamphylamin angedeutet wurde, scheint es nicht von wesentlichem Einflusse zu sein, ob die eingeführten organischen Radikale an sich gesättigt oder ungesättigt sind, wenn nur das direkt mit dem Stickstoff zusammenhängende Kohlenstoffatom ein gesättigtes, ein aliphatisches ist. Die Radikale können auch der aromatischen Reihe angehören, ohne dass hierdurch, wenigstens hinsichtlich der *Refraktion* des Stickstoffatoms, ein erheblicher Unterschied entsteht — insofern nur wieder das unmittelbar an den Stickstoff gekettete Kohlenstoffatom, wie in dem Benzylamin, $H_2N - CH_2.C_6H_5$, oder im *ac*-Tetrahydro-β-Naphtylamin, $C_6H_4 \langle {CH_2 - CH_2 \atop CH_2 - CH.NH_2} \rangle$, ein gesättigtes ist.

Tabelle 3.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. Benzylamin	$C_7H_9 / =_3 N$	2·13	2·29	0·19
2. *ac.* Tetrahydro-β-Naphtylamin	$C_{10}H_{13} / =_3 N$	2·38	2·41	0·33

Ganz anders liegen aber die Dinge, wie schon bei der Untersuchung der Isomerieerscheinungen ersichtlich wurde, wenn die Ersetzung des Ammoniakwasserstoffs durch ein ungesättigtes Kohlenstoffatom erfolgt. Hierüber giebt die folgende Zusammenstellung Aufschluss.

Vergleicht man die spektrometrischen Daten des Stickstoffs im Benzylamin der Tabelle 3 mit den entsprechenden Werten bei den isomeren Toluidinen, $H_2N.C_6H_4.CH_3$, der Tabelle 4, so ist sofort die sehr bedeutende Verschiedenheit ersichtlich, und zwar ergeben sich sämtliche Konstanten, auch in Bezug auf die Dispersion, bei den Toluidinen, in welchen die Amingruppe direkt an den aromatischen Kern gebunden

[1]) Da dem Sauerstoff im Hydroxylamin und in seinen alkylierten β-Abkömmlingen, wie a. a. O. nachgewiesen wurde, die nämlichen Zahlenwerte wie dem an Kohlenstoff oder an Wasserstoff gebundenen Hydroxylsauerstoff zukommen, so werden in den α-Verbindungen oder Hydroxylamináthern, $H_2N - OCR_3$, dem Sauerstoff bis auf weiteres wohl ebenfalls annähernd dieselben Werte zugeschrieben werden dürfen, wovon in der Folge Anwendung zu machen sein wird.

ist, viel höher[1]). Ebenso und unzweifelhaft aus demselben Grunde sind Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs bei dem *ar*-Tetrahydro-α-Naphtylamin, $H_2N.C_6H_4\langle{CH_2 - CH_2 \atop CH_2 - CH_2}$ weit grösser als bei dem isomeren *ac*-Tetrahydro-β-Naphtylamin $C_6H_4\langle{CH_2 - CH_2 \atop CH_2 - CH.NH_2}$ der Tabelle 3. Ebenso sind bei den übrigen rein aromatischen Aminen der Tabelle 4 alle Stickstoffkonstanten beträchtlich höher als bei den aliphatisch und fettaromatisch substituierten Primäraminen der Tabellen 2 und 3. Die Übereinstimmung der Einzelwerte ist bei diesen reinen Phenylaminen, namentlich in Bezug auf Refraktion, eine ebenso gute wie bei den Alkylaminen.

Tabelle 4.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. *ar.* Tetrahydro-α-Naphtylamin	$C_{10}H_{13}/\!=_3 N$	3·16	3·25	0·65
2. Anilin	$C_6H_7/\!=_3 N$	2·85	3·08	0·56
3. *m*-Chloranilin	$C_6H_6Cl/\!=_3 N$	2·99	3·21	0·62
4. *m*-Bromanilin	$C_6H_6Br/\!=_3 N$	3·03	3·19	0·64
5. *o*-Toluidin	$C_7H_9/\!=_3 N$	2·99	3·21	0·60
6. *m*-Toluidin[2])	$C_7H_9/\!=_3 N$	2·98	3·20	0·62
7. *m*-Xylidin	$C_8H_{11}/\!=_3 N$	3·12	3·34	0·67
8. *p*-Xylidin	$C_8H_{11}/\!=_3 N$	3·01	3·22	0·63
Mittel für $^{H_2}N^{Bz}$		3·016	3·213	0·624
9. β-Aminokrotonsaures Äthyl	$C_6H_{11}O^{<}O''/\!=N$	4·67	4·88	1·26

Merkwürdig ist es, dass dem Stickstoff im β-Aminokrotonsauren Äthyl, $CH_3.\underset{|\atop NH_2}{C}=CH.CO.OC_2H_5$, noch so enorm viel grössere Werte zukommen, als dem aromatisch gebundenen Stickstoffatom. Die obige Strukturformel vermag dies vor der Hand nicht in genügender Weise zu erklären, es sei

[1]) Dass die *Dispersions*konstanten des Stickstoffs bei den Körpern der Tabellen 3 und 4 untereinander weniger gut übereinstimmen, als bei den Aminen der Tabelle 1, rührt hauptsächlich daher, dass die Dispersionsäquivalente der Äthylenbindung, wie bekannt, sehr variabel sind. Daher lassen sich dann die erforderlichen Dispersionswerte der mit dem Stickstoff vereinigten ungesättigten Komplexe und somit auch die Dispersionswerte des Stickstoffs selbst um so weniger genau feststellen, je mehr Äthylengruppen vorhanden sind.

[2]) Beim *p*-Toluidin ergiebt sich für den Stickstoff $r_\alpha = 3·59$, $r_{Na} = 3·82$, $r_\gamma - r_\alpha = 0·65$, welche Zahlen wegen der viel höheren Beobachtungstemperatur (59°) nicht in die Tabelle aufgenommen wurden. Man vergl. hierzu die zweite Abhandlung, diese Zeitschr. **16**, 236 (1895).

denn, dass weiteres Beobachtungsmaterial ein so mächtiges Anwachsen des spektrometrischen Vermögens bei Körpern, welche die Gruppe $H_2N - C = C - CO$ enthalten, bestätigen sollte. Unmöglich wäre dies bei einer derartigen Anhäufung so einflussreicher Gruppen allerdings nicht [1]).

Sekundäre Amine.

Die folgende Tabelle 5 enthält zunächst das Material zur Ableitung der spektrometrischen Konstanten des Stickstoffatoms in sekundären Aminen mit aliphatisch gebundenem Kohlenstoff, also in Dialkylaminen.

Tabelle 5.

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
1. Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	2·48	2·64	0·11
2. Dipropylamin	$C_6H_{15}N$	2·61	2·72	0·11
3. Diisobutylamin	$C_8H_{19}N$	2·75	2·86	0·11
4. Diisoamylamin	$C_{10}H_{23}N$	2·83	2·92	0·13
5. Piperidin	$C_5H_{11}N$	2·56	2·58	0·13
6. α-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	2·63	2·65	0·14
7. β-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	2·59	2·60	0·14
8. β-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	2·40	2·40	0·13
9. α-Isopropylpiperidin (Koniin) I	$C_8H_{17}N$	2·71	2·71	0·15
„ „ II	„	2·56	2·56	0·17
10. α-Isobutylpiperidin (Homokoniin)	$C_9H_{19}N$	2·52	2·50	0·17
Mittel für $^{H}N^{(-C-)_2}$		2·604	2·649	0·135

Die vier ersten der hier angeführten Körper gehören der Fettreihe an, die übrigen der Piperidinreihe. In Bezug auf die Atomrefraktionen $\mathfrak{r}_\alpha$ und $\mathfrak{r}_{Na}$ ergiebt sich durchgehends eine gute Übereinstimmung der Einzelwerte. Eine merkliche Verschiedenheit zwischen den Fettaminen uud den Ringgebilden, den Piperidinen, ist nicht vorhanden. Nicht ganz so gleichmässig verhält sich die Atomdispersion. Die Werte bei den Fettaminen liegen meist etwas unterhalb, bei den Piperidinen etwas oberhalb des Durchschnitts. Der gemeinsame Mittelwert 0·135 wird indessen wohl in der Regel für praktische Zwecke brauchbar sein.

Die nächste Tabelle 6 enthält zuerst zwei fettaromatische oder Phenylalkylamine, d. h. solche mit an den Stickstoff gebundenen aliphatischen Kohlenstoffatomen: nämlich Dibenzylamin, $(C_6H_5.CH_2)_2NH$ und Tetrahydroisochinolin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ | \\ CH_2 - NH\end{matrix}\right.$. Die übrigen Substanzen, das Methylanilin und Äthylanilin, das Tetrahydrochinolin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ | \\ NH - CH_2\end{matrix}\right.$

[1]) Man vergleiche hierzu: J. W. Brühl, Journal für prakt. Chemie (2) **50**, 174–176 (1894).

und das Hydromethylketol, $C_6H_4 \langle {CH_2 \atop NH} \rangle CH(CH_3)$, enthalten eine mit dem Stickstoff unmittelbar verkettete Phenylgruppe (*Bz.*), und sie zeigen daher wie in ihren chemischen Eigenschaften, und zwar in ebenso frappanter Weise, auch im spektrometrischen Verhalten den Charakter echter aromatischer Amine.

Tabelle 6.

		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
1. Dibenzylamin	$C_{14}H_{15}/{=}_6N$	2·25	2·39	0·34
2. Tetrahydroisochinolin	$C_9H_{11}/{=}_3N$	2·32	2·39	0·46
1. Tetrahydrochinolin	$C_9H_{11}/{=}_3N$	3·44	3·56	0·90
2. Hydromethylketol	$C_9H_{11}/{=}_3N$	3·41	3·52	0·83
3. Methylanilin	$C_7H_9/{=}_3N$	3·31	3·56	0·73
4. Äthylanilin	$C_8H_{11}/{=}_3N$	3·47	3·72	0·80
Mittel für $^{H}N\langle {C- \atop Bz}$		3·408	3·590	0·815

Beim Dibenzylamin ergiebt sich, ungeachtet der vorhandenen *sechs* Äthylenbindungen, die Atomrefraktion $\mathfrak{r}_\alpha$ und $\mathfrak{r}_{Na}$ des Stickstoffs nicht grösser, sondern sogar noch etwas kleiner als vorher bei den rein aliphatischen Sekundäraminen. Dasselbe gilt für das Tetrahydroisochinolin. Der heterocyklische Ring $\langle {CH_2 - CH_2 \atop CH_2 - NH}$ in dem letzteren Körper verhält sich ebenso wie derjenige des Piperidins und seiner Derivate: die durch den Stickstoff vermittelte Ringschliessung ist, wie vorauszusehen war, optisch indifferent, wie es bei den durch Sauerstoff zusammengeschweissten Ringen und bei den homocyklischen Gebilden schon früher nachgewiesen worden ist[1]).

In Bezug auf Dispersion ergeben Dibenzylamin und Tetrahydroisochinolin nicht nur untereinander recht verschiedene, sondern auch weit höhere Werte als die rein aliphatischen Dialkylamine. Auch hier wird dies hauptsächlich von der Inkonstanz des Dispersionswertes der Äthylenbindungen und der nur groben Schätzung desselben herrühren[2]).

Die vier folgenden Amine der Tabelle 6, welche zur Bildung der Mittelwerte für $^{H}N\langle {C- \atop Bz}$ benutzt sind, zeigen als echte Phenylamine er-

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200,** 139; **203,** 1 (1880) etc. Die optische Einflusslosigkeit der Ringschliessung im Piperidinring, welche mir auch schon lange bekannt war, ist neuerdings noch von Herrn J. F. Eykman, Berichte **25,** 3069 (1892), konstatiert worden.

[2]) Vergl. S. 501, Fussnote [1]).

heblich grössere Refraktions- und auch Dispersionskonstanten (ungeachtet der Unstetigkeit dieser letzteren) als die alkylaromatischen oder die Dialkylamine. Die Refraktionswerte ergeben sich auch hier als sehr gleichmässig.

Tertiäre Amine.

In der folgenden Tabelle 7 ist die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs in einer Anzahl von tertiären Alkylaminen zusammengestellt.

Tabelle 7

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	2.76	2·90	0·19
2. Tripropylamin	$C_9H_{21}N$	2·85	2·96	0·18
3. Triisobutylamin	$C_{12}H_{27}N$	2·91	2·98	0·18
4. ν-Methylpiperidin	$C_6H_{13}N$	3·05	3·07	0·20
5. ν-Äthylpiperidin	$C_7H_{15}N$	3·09	3·11	0·22
6. ν-Äthylendipiperidin	$C_{12}H_{24}N_2$	3·10	3·07	0·21
7. ν-Dimethylpiperylamin	$C_7H_{15}/{=}N$	2·71	2·88	0·16
Mittelwert für $N^{(-C-)_3}$		2·924	2·996	0·191

Es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung der gleichnamigen Konstanten bei allen Körpern. Unter den Piperidinabkömmlingen liegt eine Verbindung vor, welche sogar zwei Ringe enthält, das ν-Äthylendipiperidin $\bigcirc N-CH_2-CH_2-N \bigcirc$. Die Refraktions- und Dispersionskonstanten der Stickstoffatome in diesem Körper weichen ebenfalls kaum ab von den entsprechenden Werten bei den monocyklischen Systemen, den Piperidinderivaten, und bei den kettenförmigen. Die optische Indifferenz der Ringschliessung wird also hier in augenfälligster Weise bestätigt.

Auch in dem Dimethylpiperylamin, $(CH_3)_2N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$, sind die Konstanten des Stickstoffatoms von denjenigen der übrigen Körper nicht wesentlich verschieden, obwohl eine olefinische Verbindung vorliegt. Die Verknüpfung des olefinischen Restes mit dem Stickstoffatom erfolgt aber auch hier durch Vermittlung einer aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe, so dass sich der Stickstoff wie in den anderen Alkylaminen normal verhält.

In der nächsten Tabelle 8 sind die Konstanten einer Anzahl dialkylierter Phenylamine und eines diphenylierten Alkylamins vereinigt.

Sämtliche Atomrefraktionen und -dispersionen sind, der Regel gehorchend, erheblich grösser als bei den Trialkylaminen, am grössten bei dem diphenylierten Amin. Bis auf das Dimethyl-*o*-Toluidin zeigt

sich auch hier eine leidliche Stetigkeit in den Einzelwerten für das Stickstoffatom. Dass der letztgenannte Körper eine Ausnahme bildet, die augenblicklich nicht zu erklären ist, wurde bereits in den Erörterungen über Isomerie[1]) erwähnt. Aus diesem Grunde sind bei der Berechnung der Mittelwerte für den tertiären Phenylaminstickstoff, $^{Bz}\mathbf{N}^{(-C-)_2}$, die Konstanten des *o*-Toluidins fortgelassen worden.

Tabelle 8.

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1.	Dimethylanilin	$C_8H_{11}/\!=_3N$	3·82	4·10	1·06
2.	Dimethyl-*o*-Toluidin	$C_9H_{13}/\!=_3N$	3·19	3·39	0·55
3.	Dimethyl-*p*-Toluidin	$C_9H_{13}/\!=_3N$	4·14	4·41	1·04
4.	Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}/\!=_3N$	4·05	4·31	1·12
5.	Diamylanilin	$C_{16}H_{27}/\!=_3N$	4·41	4·63	1·20
	Mittelwerte für $^{Bz}\mathbf{N}^{(-C-)_2}$		4·105	4·363	1·105
	Methyldiphenylamin	$C_{13}H_{13}/\!=_6N$	4·52	4·89	

Vergleichung der Amine verschiedener Klassen.

Im folgenden sind die Mittelwerte für die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs in den verschiedenen Aminklassen zusammengestellt.

Tabelle 9.

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Methanamine.			
$^{H_2}\mathbf{N}^{-C-}$	2·311	2·446	0·074
$^{H}\mathbf{N}^{(-C-)_2}$	2·604	2·649	0·135
$\mathbf{N}^{(-C-)_3}$	2·924	2·996	0·191
Phenylamine.			
$^{H_2}\mathbf{N}^{Bz}$	3·016	3·213	0·624
$^{H}\mathbf{N}\langle^{Bz}_{C-}$	3·408	3·590	0·815
$\mathbf{N}^{Bz}(-C-)_2$	4·105	4·363	1·105
$\mathbf{N}^{Bz_2}-C-$	4·52	4·89	—
Phenylmethanamine.			
$^{H_2}\mathbf{N}^{-C_n-Bz}$	2·255	2·350	0·26 (ca.)
$^{H}\mathbf{N}^{(-C_n-Bz)_2}$	2·285	2·390	0·40 (ca.)
$\mathbf{N}^{(-C_n-Bz)_3}$	—	—	—

[1]) Zweite Abhandlung: Diese Zeitschr. **16,** 236 (1895).

Es ergiebt sich also aus der obigen Zusammenstellung die wichtige Thatsache, dass die Refraktions- wie die Dispersionskonstanten des Stickstoffatoms, selbst in den so nahe verwandten Aminen, wo dies Element stets als gesättigtes und trivalentes Atom funktioniert, doch durchaus variabel sind. Diese Konstanten werden wesentlich durch die Art der mit dem Stickstoff direkt gebundenen Atome beeinflusst und — was die Hauptsache — in gesetzmässiger Weise nach Mass und Zahl geregelt. Hieraus erklären sich auch die zwar sehr mannigfaltigen, aber doch ersichtlich geordneten spektrometrischen Erscheinungen, welche uns bei der Isomerie entgegengetreten sind.

Wir finden die bis jetzt nicht einmal geahnte Erscheinung, dass die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs bei den primären Aminen kleiner ist als bei den sekundären, und bei diesen kleiner als bei den tertiären, und zwar in allen Klassen zusammengehöriger Amine: der Fettreihe, der Piperidinreihe, der aromatischen Reihe etc. Die spektrometrischen Werte des Stickstoffs wachsen also mit der Anzahl der mit ihm sich unmittelbar vereinigenden Kohlenstoffatome. Merkwürdigerweise beginnt aber dies Wachstum erst bei den sekundären Aminen, denn die primären ergeben dieselben Konstanten für das Stickstoffatom wie das Ammoniak, das Hydroxylamin, die *N*-substituierten (*β*)-Alkylhydroxylamine.

Ferner zeigte sich aber vorher, dass nicht nur die Anzahl der mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigten Kohlenstoffatome die spektrometrischen Eigenschaften beeinflusst, sondern auch, und sogar noch in höherem Grade, die Funktion, der Sättigungszustand dieser direkt gebundenen Kohlenstoffatome. Ein äthylenisches Kohlenstoffatom erhöhte die Konstanten des damit verketteten Stickstoffs weit mehr als ein aliphatisches. Daher war die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs in den phenylierten Aminen stets grösser als in den Methanaminen gleicher Ordnung (primären, sekundären, tertiären).

Schieben sich dagegen zwischen das Stickstoff- und das äthylenische Kohlenstoffatom ein oder mehrere Methanreste ein, wie z. B. im Benzylamin, Tetrahydroisochinolin u. s. w., so werden die Konstanten des Stickstoffatoms nicht etwa in intermediärer Weise zwischen denjenigen des Methanstickstoffs und Phenylstickstoffs, bewertet, sondern sie sinken, wie jetzt erst besonders hervorgehoben werden mag, merkwürdigerweise noch unterhalb der Konstanten, welche diesem Element in den rein aliphatischen Aminen zukommen. Es scheint demnach, als wenn das spektrometrische Vermögen des Stickstoffs durch nahwirkende Äthylenbindungen erhöht, durch fernwirkende aber herabgedrückt würde, oder

dass umgekehrt der Stickstoff diesen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Äthylenbindungen ausübt. Selbstverständlich werden in Wirklichkeit Äthylenbindungen und Stickstoffatome gegenseitig aufeinander einwirken, wir sind aber nicht im stande, diese Einflüsse gesondert festzustellen, und müssen uns auf einen konventionellen Ausdruck des Effektes beschränken, indem wir die gesamten Änderungen auf einen der beiden Faktoren übertragen, als welchen wir aus praktischen Gründen den Stickstoff wählten[1].

Diese seltsame, gegensätzliche Nah- und Fernwirkung ist jedenfalls nicht auf die Phenylgruppe als solche zurückzuführen, sondern auf die in ihr enthaltenen Äthylenbindungen. Denn anderen Reihen angehörige ungesättigte Amine verhalten sich analog. So haben wir vorher auch bei dem Aminokrotonester die Nahwirkung der Äthylenbindung nachgewiesen. Vergleicht man aber die Stickstoffkonstanten des Allylamins, $CH_2 = CH CH_2.NH_2$, mit denjenigen der primären Fettamine, oder die des ν-Dimethylpiperylamins $CH_2 = CH(CH_2)_3.N(CH_3)_2$ mit denen der fetten oder piperidinischen Tertiäramine, so ergiebt sich auch die Fernwirkung der Äthylenbindung, indem, wenigstens in Bezug auf Refraktion, die Stickstoffkonstanten dieser olefinischen Amine kleiner sind als die mittleren oder irgend welche Einzelwerte bei den Aminen der betreffenden Ordnung (primäre, resp. tertiäre)[2].

Während die spezifische Fernwirkung abseits vom Stickstoffatom gelegener Äthylengruppen auf seine spektrometrischen Werte numerisch gering ist und in der Praxis, bei den Berechnungen der Molekularkonstanten, wohl in der Regel wird vernachlässigt werden dürfen, wird dies bei den sehr intensiv wirkenden, dem Stickstoff unmittelbar angelagerten Äthylenbindungen nicht stattfinden können. Man wird vielmehr, wie es hier geschehen ist, zwischen Methanstickstoff, N^{-C-}, und Phenylstickstoff, N^{Bz}, zu unterscheiden haben. Ob der letztere dem Äthylenstickstoff, $N^{-C=C}$, in anderen Reihen äquivalent ist oder nicht, bleibt künftigen Untersuchungen zu entscheiden vorbehalten.

---

[1]) Natürlich könnte man auch die spektrometrischen Werte des Stickstoffatoms in den Aminen gleicher Ordnung (primäre, sekundäre, tertiäre) als konstant und die Werte der Äthylenbindung als variabel darstellen, doch würde dies zu weniger übersichtlichen Beziehungen führen.

[2]) Das Kamphylamin, welches sich nicht so verhält, kann vor der Hand nicht in Betracht gezogen werden, da dessen nähere Konstitution unbekannt ist.

Die spektrometrischen Konstanten des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Wir haben bei den vorstehenden Betrachtungen der Stickstoffverbindungen angenommen, dass die übrigen in diesen Körpern enthaltenen Elemente dieselben spektrometrischen Werte besitzen, welche ihnen in den stickstofffreien Stoffen zukommen. Das bisher erörterte Beobachtungsmaterial giebt nun die Mittel an die Hand, die Atomrefraktionen und -dispersionen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, welche die Grundlage der ganzen Spektrochemie bilden, bis jetzt aber nur auf indirektem Wege abgeleitet werden konnten, auch unmittelbar zu bestimmen. Es bietet sich auf diese Weise die wertvolle Gelegenheit zur Kontrolle jener fundamentalen Zahlenwerte.

Es sei daran erinnert, dass die Konstanten des Wasserstoffatoms früher berechnet worden waren durch Vermittlung derjenigen für den Sauerstoff, indem aus Verbindungen der Form $CnH_2n + 2\ Om = n(CH_2) + H_2 + Om$ die Werte für $n(CH_2) + Om$ abgezogen wurden. Die Konstanten für den Kohlenstoff ergaben sich dann aus den so gefundenen Durchschnittswerten von H_2, indem man diese von den spektrometrischen Äquivalenten der Gruppe CH_2 subtrahierte[1]. Im folgenden stellen wir nun eine Reihe von Stickstoffverbindungen zusammen, die untereinander direkt um ein Kohlenstoffatom oder um zwei Wasserstoffatome differieren und, obwohl sonst von ganz verschiedenartiger Konstitution, doch insofern streng vergleichbar sind, als ihr Sättigungszustand ein identischer ist und der in ihnen enthaltene Stickstoff demselben Amintypus (primär oder sekundär oder tertiär) angehört.

Aus der ersten Abteilung der folgenden Tabelle 10 ergeben sich die Konstanten für das aliphatisch gebundene Kohlenstoffatom C'. Sowohl die Atomrefraktionswerte $\mathfrak{r}_\alpha$ wie $\mathfrak{r}_{N_\alpha}$ stimmen untereinander befriedigend überein. Die Mittelwerte, $\mathfrak{r}_\alpha = 2{\cdot}347$ und $\mathfrak{r}_{N_\alpha} = 2{\cdot}353$ sind nun in der That nahezu gleich den früher von mir und von Conrady abgeleiteten Konstanten $\mathfrak{r}_\alpha = 2{\cdot}365$ und $\mathfrak{r}_{N_\alpha} = 2{\cdot}501$. Die Dispersionswerte zeigen bis auf den letzteren, der ganz aus der Reihe fällt, ebenfalls genügende Stetigkeit. Dieser wurde in Berücksichtigung des erwähnten Umstandes, dass bei Gegenwart mehrerer Äthylenbindungen die Dispersion oft grosse Schwankungen aufweist, bei der Ziehung des Mittelwertes fortgelassen. Die übrigen Werte für $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$ ergeben als Mittel 0·07, und dieser sowohl wie auch jeder einzelne Wert sind merklich grösser als die früher von mir für die Atomdispersion des aliphatischen Kohlenstoffatoms abgeleitete Zahl $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha = 0{\cdot}039$. Es wird aber hierdurch nur bestätigt,

[1] J. W. Brühl, Neuberechnung der Atomrefraktionen und Atomdispersionen: Diese Zeitschr. 7, 157 ff. (1891).

Tabelle 10.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	Diff. $\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	Diff. $\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Diff. $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Spektrometrische Konstanten für C'.							
			für C'		für C'		für C'
Piperidin Diäthylamin	$C_5H_{11}N$ $C_4H_{11}N$	26·52 24·07	2·45	26·65 24·20	2·45	0·72 0·66	0·06
β-Äthylpiperidin Dipropylamin	$C_7H_{15}N$ $C_6H_{15}N$	35·50 33·34	2·16	35·67 33·49	2·18	0·94 0·88	0·06
α-Isobutylpiperidin Diisobutylamin	$C_9H_{19}N$ $C_8H_{19}N$	44·76 42·63	2·13	44·98 42·84	2·14	1·20 1·11	0·09
ν-Äthylpiperidin Triäthylamin	$C_7H_{15}N$ $C_6H_{15}N$	36·19 33·50	2·69	36·38 33·67	2·71	1·03 0·96	0·07
Hydromethylketol Äthylanilin	$C_9H_{11}/=_3N$ $C_8H_{11}/=_3N$	42·34 40·03	2·31	42·71 40·41	2·30	2·27 2·20	0·07
Tetrahydrochinolin Äthylanilin	$C_9H_{11}/=_3N$ $C_8H_{11}/=_3N$	42·37 40·03	2·34	42·75 40·41	2·34	2·34 2·20	0·14 [1]
Mittelwerte für C'			2·347		2·353		0·07
Spektrometrische Konstanten für H.							
			für H_2		für H_2		für H_2
Dipropylamin α-Methylpiperidin	$C_6H_{15}N$ $C_6H_{13}N$	33·34 31·16	2·18	33·49 31·32	2·17	0·88 0·84	0·04
Dipropylamin β-Methylpiperidin	$C_6H_{15}N$ $C_6H_{13}N$	33·34 31·12	2·22	33·49 31·27	2·22	0·88 0·84	0·04
Diisobutylamin α-Isopropylpiperidin	$C_8H_{19}N$ $C_8H_{17}N$	42·63 40·38	2·25	42·84 40·58	2·26	1·11 1·07	0·04
Triäthylamin ν-Methylpiperidin	$C_6H_{15}N$ $C_6H_{13}N$	33·50 31·58	1·92	33·67 31·74	1·93	0·96 0·90	0·06
Mittelwerte für H			1·071		1·072		0·023

dass bei den heterocyklischen, stickstoffhaltigen Ringen die Atomdispersion des *Stickstoffs* etwas grösser ist als in den Verbindungen, in welchen dies Element in einer offenen Kette enthalten ist, wie der Vergleich der Piperidinkörper mit den eigentlichen Fettaminen in den vorhergehenden Tabellen ja in der That direkt gezeigt hatte.

Die zweite Abteilung der Tabelle 10 enthält Substanzen, die um H_2 differieren. Die Einzelwerte der Refraktions- wie der Dispersionskonstanten zeigen überall eine gute Übereinstimmung, und es ergiebt sich

[1]) Bei Ableitung des Mittelwertes für $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$ fortgelassen.

als Mittelwert für ein Wasserstoffatom $r_\alpha = 1.071$ und $r_{Na} = 1.072$, während ich, bezüglich Conrady, früher bei stickstofffreien Körpern fanden: $r_\alpha = 1.103$ und $r_{Na} = 1.051$. Etwas weniger gut stimmt wieder die jetzt erhaltene Dispersionskonstante $r_\gamma - r_\alpha = 0.023$ mit der früheren 0.036. Selbstverständlich musste der Wert hier für das Wasserstoffatom aus demselben Grunde etwas zu klein ausfallen, aus welchem vorher für die Dispersion des Kohlenstoffatoms etwas zu grosse Zahlen gefunden wurden, wie ein Überblick der zu den Ableitungen in Tabelle 10 benutzten Körper unmittelbar ergiebt.

Das Gesamtresultat ist also, dass die bei den stickstoffhaltigen Verbindungen unmittelbar abzuleitenden Refraktionswerte für Kohlenstoff und Wasserstoff mit den früher aus stickstofffreien Körpern auf Umwegen berechneten sehr gut übereinstimmen, während bei der Dispersion sich kleine und ursächlich nachweisbare Unterschiede ergeben.

Dichloramine.

Wir haben in den vorigen Abschnitten die fundamentale Thatsache festgestellt, dass die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffs in den Aminen variabel ist und in bestimmter Weise abhängig von der Art und Zahl der mit jenem Element unmittelbar vereinigten Atome oder Radikale. Wenn nicht nur die Zahl der durch Kohlenstoff vertretenen Ammoniakwasserstoffatome, sondern sogar die speziellere Beschaffenheit dieser Kohlenstoffatome einen so tief greifenden Einfluss ausübt, so wurde es sehr wahrscheinlich, dass die Ersetzung des Ammoniakwasserstoffs durch andere Elemente die spektrometrischen Eigenschaften des Stickstoffs ebenfalls wesentlich ändern könnte. Diese Vermutung habe ich dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Berg in Marseille an den Dichloraminen, $RNCl_2$, experimentell prüfen können, von welchen mir drei Homologe zur Verfügung gestellt wurden.

Zur Ableitung der im folgenden mitgeteilten Konstanten des Stickstoffs in den Dichloraminen wurden wie für Kohlenstoff und Wasserstoff, so auch für Chlor die bisherigen Atomrefraktions- und Dispersionswerte in Rechnung gestellt. Es wurde also angenommen, dass dem an Stickstoff gebundenen Chlor dieselben spektrometrischen Konstanten zukommen, wie dem mit Kohlenstoff oder mit Wasserstoff, und auch im freien Chlorgase mit seines gleichen vereinigten Halogen. Diese Annahme ist für ein einwertiges Element die wahrscheinlichste und wird auch durch das Verhalten des Wasserstoffs bestätigt. Es ergeben sich unter solchen Umständen folgende Konstanten für das Stickstoffatom in den Dichloraminen:

Tabelle 11.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Propyldichloramin	$C_3H_7NCl_2$	3·16	3·32	0·23
Isobutyldichloramin	$C_4H_9NCl_2$	3·30	3·46	0·25
Isoamyldichloramin	$C_5H_{11}NCl_2$	4·12	4·26	0·24
Mittelwerte für	$-C-N^{Cl_2}$	3·53	3·68	0·24

Es zeigt sich also in Bezug auf Refraktion nur eine leidliche Konstanz und ein unverkennbares Anwachsen beim Aufsteigen in der homologen Reihe, wie dies übrigens nicht selten zu beobachten ist. Ob der auffallend starke Sprung von der Isobutyl- zur Isoamylverbindung etwa in einer leichteren Zersetzlichkeit oder in der minderen Einheitlichkeit der Amylverbindungen begründet ist, welche sich im optischen Verhalten schon mehrfach als nicht ganz regelmässig erwiesen haben, muss vorläufig dahingestellt bleiben. In Bezug auf Atomdispersion ergeben die drei Körper die genaueste Übereinstimmung.

Vergleicht man nun die Mittelwerte mit denjenigen, weche bei den Aminen gefunden wurden, so ergiebt sich nirgends Übereinstimmung:

Tabelle 12.

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
$^{Cl_2}N-C-$	3·53	3·68	0·24
$^{H_2}N-C-$	2·31	2·45	0·07
$^{H}N^{(-C-)_2}$	2·60	2·65	0·14
$N^{(-C-)_3}$	2·92	3·00	0·19
$^{H_2}N^{Bz}$	3·02	3·21	0·62
$^{H}N^{Bz}_{(-C-)}$	3·41	3·59	0·82
$N^{Bz}_{(-C-)_2}$	4·11	4·36	1·11
$N^{Bz_2}_{(-C-)}$	4·52	4·89	—

Die Atomrefraktion und -dispersion des Chloraminstickstoffs ist weit grösser als die entsprechenden Konstanten bei den primären, sekundären oder tertiären Methanaminen, die Refraktionswerte nähern sich am meisten denjenigen für die sekundären Phenylamine; die Dispersion des Stickstoffatoms $^{H}N^{Bz}_{(-C-)}$ in diesen letzteren Körpern ist dagegen eine weit grössere.

Es nimmt somit auch der Stickstoff in den Chloraminen eine besondere Stellung unter den spektrometrischen Konstanten dieses Elementes ein, und bei künftigen Ableitungen der Molekularrefraktion oder -dispersion derartiger Verbindungen werden die speziellen Atomwerte für den Dichloraminstickstoff in Rechnung zu stellen sein.

Spektrochemie des Stickstoffs. IV.

Von

J. W. Brühl.

Die spektrometrischen Konstanten des Stickstoffs in den Cyanverbindungen (Nitrilen).

Nachdem in der vorigen Abhandlung die Atomrefraktionen und -dispersionen des mit einem oder mit mehreren Kohlenstoffatomen unmittelbar vereinigten Stickstoffs abgeleitet worden sind, gelangen wir jetzt zu der nicht minder interessanten und praktisch bedeutungsvollen Frage, ob und welchen Einfluss etwa die sogenannten mehrfachen Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auf das spektrometrische Verhalten der Körper auszuüben vermögen. Bei dieser grundlegenden Untersuchung würde es nicht, wie es wohl scheinen möchte, zweckmässig sein, mit der doppelten Bindung zu beginnen. Wir werden vielmehr von der dreifachen ausgehen, wie sie in den Cyaniden oder Nitrilen angenommen wird, da sich hier die einfachsten Verhältnisse herausgestellt haben.

Unter dem von mir bearbeiteten Material befindet sich eine Anzahl verschiedenen Reihen angehöriger homologer Cyanverbindungen. Während die Ergebnisse der Homologie, welche in früheren spektrometrischen Untersuchungen eine so wichtige Rolle spielten, bei der Erörterung der Stickstoffverbindungen bisher keine Erwähnung fanden, weil hier im allgemeinen die nämlichen Regelmässigkeiten obwalten, bietet es im vorliegenden Falle ein Interesse, die Erscheinungen der Homologie vorzuführen. Zu diesem Zwecke sind in der folgenden Tabelle 1 die Molekularrefraktionen und -dispersionen der homologen Cyanide zusammengestellt.

In der ersten Abteilung der Tabelle findet man Cyanwasserstoff, ferner Aceto-, Propio- und Kapronitril

Es zeigt sich bei diesen Körpern eine schöne Konstanz sämtlicher optischer Inkremente für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2, auch zwischen Cyanwasserstoff und Acetonitril, obwohl der erste Körper im Gaszustande, die übrigen in flüssiger Form zur Untersuchung kamen.

Tabelle 1.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	Diff. für CH_2	$\mathfrak{M}_{Na}$	Diff. für CH_2	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Diff. für CH_2
Cyanwasserstoff (Gas)[1]	CHN	—		6·63		—	
Acetonitril	C_2H_3N	11·05		11·10	4·47	0·27	
Propionitril	C_3H_5N	15·69	4·64	15·76	4·66	0·37	0·10
Kapronitril (Isoamylcyanid)	$C_6H_{11}N$	29·56	4·62	29·69	4·64	0·69	0·11
Cyan (Gas)[2]	C_2N_2	12·26		12·32		0·33	
Methylencyanid (34·2°)	$C_3H_2N_2$	15·68	3·42	15·75	3·43	0·37	0·04
Äthylencyanid (63·1°)	$C_4H_4N_2$	20·31	4·63	20·40	4·65	0·48	0·11
Dipropylcyanamid	$C_7H_{14}N_2$	37·77		37·95		0·97	
Diisoamylcyanamid	$C_{11}H_{22}N_2$	56·34	4·64	56·60	4·66	1·40	0·11
o-Tolunitril	C_8H_7N	36·06		36·36		1·73	
Benzonitril	C_7H_5N	31·32	4·74	31·59	4·77	1·56	0·17
Benzylcyanid	C_8H_7N	34·94	3·62	35·19	3·60	1·44	−0·12

Die früher für CH_2 festgestellten Zahlenwerte sind[3]):

$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
4·57	4·60	0·11

und wie man sieht, stimmen die bei den oben angeführten Verbindungen gefundenen Werte mit den früher aus anderen homologen Reihen abgeleiteten sehr nahe überein. Obwohl in den physikalischen und in den chemischen Eigenschaften der Anfangsglieder einer homologen Reihe bekanntlich oft eine anomale, sprunghafte Differenz vorkommt, wie dies auch in Bezug auf den Siedepunkt bei den vorstehenden Körpern thatsächlich zutrifft (Cyanwasserstoff 26·5°, Acetonitril 82°, Propionitril 98·5°, *n*-Butyronitril 118·5°, *n*-Valeronitril 140·5°), so ist eine derartige Anomalie im spektrometrischen Verhalten, die sonst auch nicht selten be-

---

[1]) Mittel aus den Messungen Dulongs für weisses und Mascarts für Natriumlicht (vergl. J. W. Brühl, Refraktion der Gase und Dämpfe: Diese Zeitschr. 7, 26 (1891). Zur Ableitung der Werte $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ fehlt das Beobachtungsmaterial.

[2]) Der Wert $\mathfrak{M}_{Na}$ ist das Mittel aus den Messungen von Dulong für weisses, von Mascart und von Chappuis und Rivière für Natriumlicht (vergl. a. a. O.). Die Bestimmungen von Ketteler sind, weil an lufthaltigem Cyangas angestellt, bei Ableitung von $\mathfrak{M}_{Na}$ nicht berücksichtigt, die von ihm gemessene Dispersion des Gases wurde aber zur annähernden Ermittlung von $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na} - \mathfrak{M}_\alpha$ benutzt, und hieraus ergiebt sich mit Zugrundelegung des obigen mittleren Wertes von $\mathfrak{M}_{Na}$ auch $\mathfrak{M}_\alpha$ mit Annäherung (vergl. E. Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865).

[3]) J. W. Brühl, Diese Zeitschr. 7, 140 (1891); E. Conrady, a. a. O. 3, 210 (1889).

obachtet wird[1]), im gegenwärtigen Falle nicht bemerkbar. Der Cyanwasserstoff schliesst sich vielmehr in Bezug auf die vorliegende Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_{N_\alpha}$ den übrigen Cyaniden (Nitrilen) vollkommen an.

Ganz verschieden sind aber die Erscheinungen, welche in der zweiten Abteilung der Tabelle 1 zur Darstellung kommen. Während zwischen Methylencyanid und Äthylencyanid sich ungeachtet der erheblich höheren Beobachtungstemperaturen (34·2° resp. 63·1°) die normalen Inkremente für CH_2 ergeben, finden wir dieselben sämtlich ganz abnorm zwischen dem Anfangsglied der Reihe, dem Cyangas und dem Methylencyanid. Man darf sich aber hierdurch nicht etwa zur Annahme verleiten lassen, dass das Cyan kein Homologes des Methylen- und Äthylencyanids sei. Denn dieser Anschauung würden vom chemischen Gesichtspunkte die schwersten Bedenken entgegenstehen. Wir haben vielmehr einen Fall vor uns, wie er schon oben als nicht selten bezeichnet wurde, und welcher gerade hier klar vorliegt. Das Cyan, $NC - CN$, unterscheidet sich von den homologen Dicyaniden $NC - (CH_2)_n - CN$ ganz wesentlich dadurch, dass die beiden Nitrilgruppen nicht voneinander getrennt, sondern unmittelbar vereinigt sind und aus diesem Grunde üben sie augenscheinlich einen ganz verschiedenen Einfluss aufeinander und demnach auch auf die physikalischen Eigenschaften der Gesamtmolekel aus. In der That zeigt sich auch in anderen physikalischen Äusserungen bei den Dicyaniden ein gewaltiger Sprung vom Anfangsgliede zum zweiten. Während Methylencyanid und Äthylencyanid fest sind und bei 31·5° beziehungsweise 55° schmelzen, und unter Luftdruck bei 220·5° resp. ca. 260° (151° unter 16 mm Druck) sieden, ist das Cyan ein erst bei —20·7° sich verflüssigendes und nur wenige Grade tiefer, bei —34·4° erstarrendes Gas. Die Unterschiede sind also hier enorm viel grösser als zwischen Blausäure, Acetonitril und Propionitril. Dass entsprechend der wesentlichen Abweichung in der Zusammensetzung auch eine erhebliche Verschiedenheit der optischen Verhältnisse bei dem Cyan stattfindet, darf also keineswegs überraschen, und wir werden alsbald eine weitere Analogie für diese Erscheinung nachweisen.

Die dritte Abteilung der Tabelle enthält die beiden nach der Formel $(R_2)N - CN$ zusammengesetzten Cyanamide: Dipropyl- und Diisoamylcyanamid. Obwohl diese Verbindungen ganz anderer Art sind als die obigen Alkylcyanide, so sind sie doch untereinander vollkommen homolog, und dies kommt auch in allen spektrometrischen Inkrementen für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 zu genauestem Ausdruck. Die

[1]) worauf von Herrn J. F. Eykman, Rec. trav. chim. **12**, 157. 268 (1893), **13**, 13 (1894) besonders hingewiesen worden ist.

Eigenart dieser Cyanamide ist nichtsdestoweniger auch in ihrem optischen Verhalten erkennbar, wie wir weiter unten sehen werden.

Sehr lehrreich sind die bei den drei letzten aromatischen Nitrilen sich ergebenden Beziehungen. Zwischen Benzonitril, $C_6H_5 - CN$, und *o*-Tolunitril, $(CH_3)C_6H_4 - CN$, besteht eine vollkommene Homologie, beides sind echte Phenylcyanide, und dem entsprechend ergiebt sich auch in Bezug auf die Refraktionswerte der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine fast vollständige Gleichheit mit den regelrechten Inkrementen. Hinsichtlich der Dispersion zeigt sich, wie dies in der aromatischen Reihe ganz gewöhnlich der Fall ist, eine etwas grössere Differenz. Anders liegen aber die Verhältnisse zwischen Benzonitril und Benzylcyanid. Hier kann von einer Homologie in physikalischem Sinne keine Rede mehr sein, die spektrometrischen Differenzen sind völlig andere und in Bezug auf die Dispersion der Wert von CH_2 sogar stark negativ! Das optische Verhältnis von Benzonitril zu Benzylcyanid ist also ein ähnliches wie dasjenige des Cyans zum Methylencyanid. In beiden Fällen sind die spektrometrischen Inkremente für CH_2 viel kleiner als in der Regel. In Bezug auf die Refraktion sind sogar die Inkremente zwischen Cyangas und Methylencyanid denjenigen zwischen Benzonitril und Benzylcyanid nahezu gleich. In der That zeigen die beiden Paare in ihrer chemischen Konstitution eine gewisse Analogie und einen Gegensatz zu den übrigen Homologen. Wie in dem Cyan die beiden charakteristischen Nitrilgruppen direkt miteinander verbunden sind, so auch im Benzonitril die optisch so wirksame Phenylgruppe mit dem Cyanrest. Diese beiden Körper nehmen daher eine Sonderstellung gegenüber denjenigen Homologen ein, in welchen die charakteristischen Gruppen durch CH_2-Reste voneinander getrennt sind. Wie nun das Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$, chemisch und auch physikalisch kein echtes Homologon von Anilin, $C_6H_5.NH_2$, darstellt, so auch ebensowenig das Benzylcyanid, $C_6H_5.CH_2.CN$, vom Benzonitril, $C_6H_5.CN$. Im Gegensatz zu den Benzylverbindungen, die als aliphatische Körper funktionieren, ist dagegen das Tolunitril, $(CH_3)C_6H_4.CN$, wie schon erwähnt, physikalisch und chemisch ein echtes Homologon des Benzonitrils. Diese bei den drei aromatischen Nitrilen klar vorliegenden Verhältnisse stehen also in vollkommenster Übereinstimmung mit den eigentümlichen Erscheinungen, welche vorher bei dem Cyangas nachgewiesen wurden.

In der folgenden Tabelle 2 sind die spektrometrischen Werte für das Nitrilstickstoffatom in den vorerwähnten homologen Verbindungen und noch einigen anderen Cyaniden — berechnet aus den Molekularkonstanten in der gewöhnlichen Weise — zusammengestellt.

Tabelle 2.

Spektrometrische Konstanten des Stickstoffs $N^{\equiv C}$ in Nitrilen.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. Cyanwasserstoffgas	CHN	—	3·08	—
2. Acetonitril	C_2H_3N	3·01	2·95	0·08
3. Propionitril	C_3H_5N	3·08	3·00	0·07
4. Kapronitril	$C_6H_{11}N$	3·24	3·12	0·06
5. Milchsäurenitril	$C_3H_5O'N$	3·38	3·29	0·09
6. Cyanessigsaures Äthyl	$C_5H_7O^{<}O''N$	3·14	2·96	0·09
7. Kampholennitril	$C_{10}H_{15}/{=}N$	3·15	2·93	0·10
8. Methylencyanid	$C_3H_2N_2$	3·19	3·07	0·09
9. Äthylencyanid	$C_4H_4N_2$	3·22	3·10	0·09
Mittelwerte für $N^{\equiv C-C}$		3·176	3·056	0·084
10. Cyangas	C_2N_2	3·77	3·66	0.25
11. Dipropylcyanamid	$C_7H_{14}N_2$	2·85	2·73	0·00
12. Diisoamylcyanamid	$C_{11}H_{22}N_2$	3·14	2·97	— 0·01
Mittelwerte aus 11. und 12. für $N^{\equiv C-N}$		2·995	2·850	0·00
13. Benzylcyanid	$C_8H_7/{=}_3N$	2·79	2·70	0·19
14. Benzonitril	$C_7H_5/{=}_3N$	3·74	3.71	0·42
15. *o*-Tolunitril	$C_8H_7/{=}_3N$	3·91	3·87	0·48
Mittelwerte aus 14. und 15. für $N^{\equiv C-Bz}$		3·825	3·790	0·450

Was auf den ersten Blick in die Augen fällt, ist der Umstand, dass bei allen diesen Körpern ausnahmslos die Atomrefraktion für Natriumlicht, r_{Na}, nicht, wie dies gewöhnlich der Fall, grösser, sondern dass sie kleiner ist als diejenige für rotes Wasserstofflicht, r_α. Es scheint dies also geradezu ein Charakteristikum der Cyanide zu sein [1]).

Vergleicht man nun zunächst bei den die erste Abteilung bildenden 9 Körpern (Monocyaniden und Dicyaniden) die Einzelwerte für r_α oder r_{Na}, so ergiebt sich überall eine annähernde Konstanz, und die Abweichungen untereinander und von den Mittelwerten überschreiten wohl nirgends die möglichen Versuchsfehler. Auch in Bezug auf die Dispersionskonstante $r_\gamma - r_\alpha$ gilt annähernd dasselbe. Bei diesen vom Methan sich ableitenden Nitrilen, welche sämtlich die Nitrilgruppe an CH_2 gebunden enthalten (nur im Cyanwasserstoff an H), ist also die verschiedenartige Atomfolge oder Gruppierung jedenfalls nur von ge-

[1]) Auch bei Anwendung der früheren, von Landolt (1882) berechneten Atomkonstanten r_α des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs trifft dies in den meisten Fällen zu, wenn man mit Hilfe dieser Werte die Atomrefraktion r_α des Nitrilstickstoffs ableitet.

ringem und praktisch zu vernachlässigendem Einfluss auf das spektrometrische Verhalten im allgemeinen und die Atomkonstanten des Nitrilstickstoffs im besonderen.

Ganz anderes ergiebt sich, wie nach den vorstehenden Erörterungen selbstverständlich, bei dem Cyangas. Hinsichtlich der Refraktion, namentlich aber der Dispersion, sind die Werte für das Stickstoffatom weit grösser.

Bei den folgenden Dialkylcyanamiden $R_2N - CN$ liegen die Verhältnisse wieder anders. Zur Berechnung der Werte des Nitrilstickstoffs wurde angenommen, dass dem zweiten, amidbildenden Stickstoffatom die nämlichen Konstanten wie in den tertiären Aminen der Fettreihe zukommen (vergl. die dritte Abhandlung). Es ergeben sich alsdann für den Nitrilstickstoff Refraktionswerte, die nur wenig von denjenigen der Alkylnitrile $- CH_2 - CN$ abweichen, die Dispersion ist aber nicht nur kleiner als die ohnehin schon geringe der Alkylnitrile, sondern merkwürdigerweise geradezu gleich null. Dass der Cyanstickstoff der Cyanamide $R_2N - CN$ und der Alkylcyanide $- CH_2 - CN$ ein nicht ganz gleiches spektrometrisches Verhalten zeigt, bietet nichts überraschendes, insofern ja die Bindung der Cyangruppe eine verschiedene ist. Sehr auffallend ist freilich, dass bei der Verknüpfung der Amid- mit der Cyangruppe, die beide gerade die Dispersion so wirksam erhöhen, wenn sie mit Äthylengruppen vereinigt sind, eine vollständige Annullierung der Dispersion des Nitrilstickstoffs stattfindet.

Im Benzonitril und im Tolunitril sehen wir in der That, geradeso wie im Anilin und den Toluidinen, das Dispersionsvermögen des Stickstoffs ganz ausserordentlich anwachsen, und auch die Refraktionskonstanten des mit der Phenylgruppe verketteten Nitrilstickstoffs ergeben sich wie diejenigen des in gleicher Weise gebundenen Aminstickstoffs sehr hoch.

Dagegen finden wir beim Benzylcyanid, geradeso wie beim Benzylamin und Dibenzylamin gegenüber den Phenylaminen, die Stickstoffkonstanten viel kleiner und in Bezug auf Refraktion sogar noch unter die für Alkylnitrile $- CH_2 - CN$ geltenden Werte herabsinkend. Auch hier ergiebt sich also eine entgegengesetzte Nah- und Fernwirkung der Cyan- auf die Äthylengruppe, wie ähnliches bei dem Einfluss der Amin- auf die Äthylengruppe zu konstatieren war.

Man kann demnach auch überzeugt sein, dass von den beiden Propylenverbindungen

$$CH_2 = CH - CH_2 - CN \quad \text{und} \quad CH_3 - CH = CH - CN$$

die erste sich wie ein Methannitril, die andere wie ein Phenylnitril

verhalten wird, und es wird sich hierdurch die Möglichkeit bieten, die Konstitution des Allylcyanids resp. Krotonitrils in entscheidender Weise festzustellen.

Vergleichen wir nun schliesslich die wichtigsten der vorstehenden Stickstoffkonstanten, nämlich diejenigen für die Alkylcyanide, mit den Werten für den Stickstoff in primären, sekundären und tertiären Aminen, so ergiebt sich folgendes:

Tabelle 3.

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
$\boldsymbol{N}^{\equiv C-}$	3·176	3·056	0·084
${}^{H_2}\boldsymbol{N}^{-C-}$	2·311	2·446	0·074
${}^{H}\boldsymbol{N}^{(-C-)_2}$	2·604	2·649	0·135
$\boldsymbol{N}^{(-C-)_3}$	2·924	2·996	0·191

Der Stickstoff in der Nitrilgruppe nimmt also eine besondere Stellung ein, und sein spektrometrisches Verhalten ist verschieden von demjenigen in den Aminen. Die Atomrefraktion des mit seinen drei Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Stickstoffatoms ist wesentlich grösser als die Atomrefraktion des nur eine Kohlenstoffvalenz sättigenden in den primären Aminen, dagegen ist die Atomdispersion in beiden Fällen nahezu gleich. Der Nitrilstickstoff besitzt sogar eine noch etwas grössere Atomrefraktion als der mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpfte Stickstoff der tertiären Amine, dagegen ist im letzteren Falle die Atomdispersion dieses Elements eine viel grössere, mehr als verdoppelte.

Die Acetylen- und die Nitrilbindung zeigen hiernach in den physikalischen Eigenschaften — wie in den chemischen — ausgesprochene Unterschiede. Denn während die sogenannte dreifache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen sowohl die Refraktion, als auch die Dispersion bedeutend erhöht, wird durch die dreifache Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die Refraktion zwar ebenfalls, die Dispersion aber merkwürdigerweise so gut wie gar nicht erhöht im Vergleich zu primären Aminen und sogar beträchtlich herabgedrückt im Vergleich zur Stickstoffdispersion der Tertiäramine. — Einigermassen ähnliches ergiebt die Gegenüberstellung des aromatisch gebundenen Nitril- und Aminstickstoffs.

Die im vorliegenden mitgeteilten neuen Thatsachen sind von entscheidender Bedeutung für die so oft und neuerdings wieder ventilierte Frage nach der Konstitution der Blausäure.

In meiner ersten, vorläufigen Publikation über die Spektrochemie des Stickstoffs [1]) habe ich bereits auf den Umstand hingewiesen, dass sich Cyanwasserstoff und Cyangas spektrometrisch ungleich verhalten. Ich schloss hieraus, dass diese beiden Verbindungen verschieden konstituiert seien, und da über die Struktur des Cyangases ein Zweifel nicht besteht, so hielt ich es für möglich, dass diejenige des Cyanwasserstoffs eine andere als die bisher gewöhnlich angenommene sein könnte. Ich fügte hinzu: „welches diese Konstitution ist, wird die spektrometrische Untersuchung der Nitrile und anderweitiger Stickstoffverbindungen, mit welcher ich beschäftigt bin, bald ergeben".

Diese Frage ist jetzt gelöst, aber in einem nicht vermuteten Sinne. Es war nicht vorauszusehen gewesen, was jetzt nachgewiesen ist, dass der Cyanwasserstoff sich den übrigen Cyaniden vollständig anschliesst, während im Gegenteil das Cyangas eine Sonderstellung einnimmt, welche indessen die vollkommenste Analogie im Verhalten der Phenylnitrile findet. Die Divergenz in den physikalischen Eigenschaften des Cyanwasserstoffs und Cyangases ist jetzt aufgeklärt und kein Grund mehr vorhanden, an eine verschiedenartige Bindung des Stickstoffs in diesen beiden Körpern zu denken. Vielmehr bestätigt gerade das optische Verhalten des Cyanwasserstoffs die Homologie der Blausäure und der Alkylnitrile, und wenn diesen letzteren Körpern die Struktur $R-C\equiv N$ zukommt, so kann die Blausäure nur als

$$H-C\equiv N$$

konstituiert sein. Die andere, schon vor vielen Jahren diskutierte und neuerdings wieder von Nef befürwortete Formel $HN=C=$ wird durch das spektrometrische Verhalten nicht gestützt.

Spektrometrische Konstanten des mit Kohlenstoff doppelt verketteten Stickstoffatoms (Karbimstickstoff).

Bereits in meiner ersten, vorläufigen Mitteilung über die Spektrochemie des Stickstoffs [2]) habe ich erwähnt, dass diesem Elemente in den Oximen und in anderen Körpern, in welchen es als mit Kohlenstoff doppelt gebunden betrachtet wird, bedeutende spektrometrische Inkremente zukommen, ohne dieselben jedoch zahlenmässig anzugeben. Denn es waren hierzu noch umfangreiche Vorarbeiten nötig, vor allem

[1]) J. W. Brühl, Berichte **26**, 809 (1893).
[2]) J. W. Brühl, Berichte **26**, 806 (1893).

die Ermittlung der Konstanten des Stickstoffs in den verschiedenen Aminen und des Sauerstoffs im Hydroxylamin und seinen Substitutionsprodukten. Aus diesen Gründen sind auch die infolge meiner Mitteilungen von Herrn Trapesonzjanz[1]) veröffentlichten Messungen an einer Anzahl von Oximen zur Lösung der Frage nach dem spektrometrischen Äquivalent der doppelten Stickstoff-Kohlenstoffbindung damals noch nicht verwertbar gewesen. Erst jetzt, nachdem die erwähnten Vorarbeiten erledigt sind[2]), können wir die Beantwortung der Frage versuchen, ob und in welchem Umfange dem an Kohlenstoff doppelt gebundenen Stickstoffatom spektrometrische Inkremente beizulegen sind. Hierbei hat sich nun herausgestellt, dass das Problem ein viel verwickelteres ist, als von vornherein angenommen werden konnte. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Werte der Karbimbindung $N=C$ durchaus nicht unabhängig sind von der Natur der Elemente oder Atomgruppen, welche zur Bindung der restierenden dritten Valenz des Stickstoffs benutzt werden. Da sich die Untersuchung durch diesen Umstand in unerwarteter Weise ausgedehnt hat und die besonders schwierige Beschaffung des hier geeigneten Beobachtungsmaterials den Abschluss der Arbeit verzögert, so sollen vorläufig nur diejenigen Resultate hier mitgeteilt werden, welche der Atomkomplex $O-N=C$ in den Oximen und ihren Sauerstoffäthern ergab. Über die noch im Gange befindlichen Versuche zur Ermittlung der Verhältnisse in den Gruppen $HN=C$, $C-N=C$ in kettenförmigen und in cyklischen Gebilden u. s. w. behalte ich mir vor, später zu berichten.

1. Oxime und ihre Sauerstoffäther.

In der folgenden Tabelle 4 sind die spektrometrischen Konstanten des Stickstoffatoms in einer Reihe aliphatischer Oxime zusammengestellt. Bei diesen Ableitungen wurden für Kohlenstoff und Wasserstoff die bisherigen, für Sauerstoff dagegen die von mir aus Hydroxylamin und seinen Substitutionsderivaten ermittelten Werte[2]) benutzt.

Es ergiebt sich aus der Tabelle die übrigens schon nach den Darlegungen der Isomerieerscheinungen in der zweiten Abhandlung notwendige Folgerung, dass die Konstanten des Stickstoffatoms in den Aldoximen und Ketoximen gleich und von der verschiedenen Atomfolge (Gruppierung) nicht wesentlich abhängig sind. Die einzelnen Zahlenwerte weichen untereinander und vom Generalmittel nur wenig ab und

[1]) Ch. Trapesonzjanz, loc. cit. 1428.
[2]) J. W. Brühl, Ber. **26**, 2508 (1893); diese Ztschr. **16**, 193 und Folge (1895).

Tabelle 4.

		Konstanten von $^{O-}\mathbf{N}^{=C}$		
		r_α	$r_{N\alpha}$	$r_\gamma - r_\alpha$
Acetaldoxim (Brühl)	C_2H_5ON	3·78	3·82	0·22
„ (Trapesonzjanz)	„	3·83	3·89	—
„ (Eykman)	„	3·85	—	—
1. Acetaldoxim, Mittelwerte		3·82	3·86	0·22
Propionaldoxim (T.)	C_3H_7ON	3·84	3·89	—
„ (E.)	„	3·97	—	—
2. Propionaldoxim, Mittelwerte		3·91	3·89	—
Isobutyraldoxim (B.)	C_4H_9ON	3·88	3·91	0·27
„ (T.)	„	4·05	4·09	—
3. Isobutyraldoxim, Mittelwerte		3·97	4·00	0·27
Isovaleraldoxim (B.)	$C_5H_{11}ON$	4·06	4·08	0·25
„ (T.)	„	3·94	3·97	—
4. Isovaleraldoxim, Mittelwerte		4·00	4·03	0·25
5. Methyläthylketoxim (T.)	C_4H_9ON	3·91	3·94	—
Diäthylketoxim (B)	$C_5H_{11}ON$	3·86	3·88	0·24
„ (T.)	„	3·78	3·80	—
6. Diäthylketoxim, Mittelwerte		3·82	3·84	0·24
7. Methylpropylketoxim (T.)	$C_5H_{11}ON$	3·93	3·93	—
8. Methylbutylketoxim (T.)	$C_6H_{13}ON$	3·97	3·98	—
Dipropylketoxim (B.)	$C_7H_{15}ON$	4·00	4·00	0·27
„ (T.)	„	3·81	3·82	—
9. Dipropylketoxim, Mittelwerte		3·91	3·91	0·27
10. Methylisoamylketoxim (T.)	$C_7H_{15}ON$	3·79	3·81	—
Methylhexylketoxim (B.)	$C_8H_{17}OH$	4·15	4·15	0·26
„ (T.)	„	4·05	4·04	—
11. Methylhexylketoxim, Mittelwerte		4·10	4·10	0·26

Zusammenstellung:

1. Acetaldoxim	C_2H_5ON	3·82	3·86	0·22
2. Propionaldoxim	C_3H_7ON	3·91	3·89	—
3. Isobutyraldoxim	C_4H_9ON	3·97	4·00	0·27
4. Isovaleraldoxim	$C_5H_{11}ON$	4·00	4·03	0·25
5. Methyläthylketoxim	C_4H_9ON	3·91	3·94	—
6. Diäthylketoxim	$C_5H_{11}ON$	3·82	3·84	0·24
7. Methylpropylketoxim	$C_5H_{11}ON$	3·93	3·93	—
8. Methylbutylketoxim	$C_6H_{13}ON$	3·97	3·98	—
9. Dipropylketoxim	$C_7H_{15}ON$	3·91	3·91	0·27
10. Methylisoamylketoxim	$C_7H_{15}ON$	3·79	3·81	—
11. Methylhexylketoxim	$C_8H_{17}ON$	4·10	4·10	0·26
Generalmittel für	$^{O-}\mathbf{N}^{=C}$	3·921	3·935	0·251

zeigen weder eine stetige Zunahme noch Verminderung mit wachsendem Molekulargewicht.

Den Oximen schliesst sich der Oximäther des Önanthols, nämlich das Önanthoximmethylat, $C_8H_{17}ON$, vollkommen an. Wie schon in dem Abschnitt über Isomerie gezeigt wurde, ist dieser, mit dem Methylhexylketoxim isomere Körper spektrometrisch von diesem nicht zu unterscheiden, woraus zu schliessen ist, dass beide in gleicher Weise gesättigt sind. Dem von mir untersuchten Önanthoximmethyläther kommt demnach wahrscheinlich die Formel $C_6H_{13}.CH = N.OCH_3$ und nicht $C_6H_{13}.CH - N.CH_3$ zu. Unter dieser Annahme ergeben sich folgende Stick- stoffkonstanten, welchen des Vergleichs halber diejenigen aus O Methylhexylketoxim gegenüber gestellt sind:

Tabelle 5.

		Konstanten von $^{O-}N^{=C}$		
		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{N\alpha}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
Önanthoximmethyläther	$C_8H_{17}ON$	4·13	4·11	0·30
Methylhexylketoxim (Mittel)	$C_8H_{17}ON$	4·10	4·10	0·26

Bei dem eben besprochenen Oximäther, ebenso bei den noch anzuführenden, sind für den Sauerstoff des Komplexes $N - O - C$ dieselben spektrometrischen Werte wie für den Sauerstoff der Gruppe $N - O - H$ in den Oximen in Rechnung gestellt worden. Obwohl dies wahrscheinlich nicht ganz strenge richtig ist, darf doch erfahrungsgemäss der hierdurch entstandene Fehler vernachlässigt werden [1].

Ganz andere und zwar bedeutend erhöhte Stickstoffkonstanten liefern die Oxime und Oximäther der aromatischen Aldehyde und Ketone, ferner diejenigen des Mesityloxyds und des Kamphers, wie aus dem nachstehenden ersichtlich wird.

Tabelle 6.

		Konstanten von $^{O-}N^{=C}$		
		$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{N\alpha}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
1. α-Benzaldoxim (Brühl)	$C_7H_7O/{=}_3N$	4·68	4·81	0·93
„ (Trapesonzjanz)	„	5·06	5·24	—
2. Benzaldoximäthyläther (B.)	$C_9H_{11}O/{=}_3N$	5·86	6·02	1·26
3. Methylphenylketoximäthyläther (T.)	$C_{10}H_{13}O/{=}_3N$	4·66	4·99	—
4. Mesityloxim (B.)	$C_6H_{11}O/{=}N$	4·80	4·90	0·65
5. Kampheroximmethyläther (B.)	$C_{11}H_{19}ON$	4·85	4·59	0·35
6. Kampheroximäthyläther (B.)	$C_{12}H_{21}ON$	4·95	4·67	0·37

---

[1]) Denn die Konstanten des einfach verketteten Sauerstoffs in den Alkoholen, Äthern, dem Wasser und den Hydroxylaminverbindungen unterscheiden sich auch nur sehr wenig voneinander (J. W. Brühl, Berichte **26**, 2518 (1893).

Dass die unmittelbare Verkettung des optisch einflussreichen Restes $C = N - OH$ oder $C = N - OCR_3$ mit der Phenylgruppe ein erhebliches Anwachsen der Stickstoffkonstanten zur Folge hat, findet seine Analogie in dem Verhalten der Phenylnitrile und Phenylamine. Ebenso ist im Mesityloxim, $CH_3.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.CH = C(CH_3)_2$, jener wirksame Komplex direkt mit einer Äthylengruppe verbunden. Da der Kampher selbst keine Äthylengruppe enthält, so wäre für die Kampheroximäther jene Erklärung nur zulässig unter der Annahme einer tautomeren Umwandlung des Kampherradikals, mit gleichzeitiger Entstehung einer dem Hydroxylaminkomplex, $(HO)NH-$, benachbarten Äthylengruppe. Für eine solche Möglichkeit sprechen allerdings manche früher beobachteten Thatsachen[1]).

Stellt man die in den aliphatischen Oximen und ihren Sauerstoffäthern gefundenen Konstanten des Stickstoffatoms mit denjenigen zusammen, welche im Hydroxylamin, in den aliphatischen Aminen und Nitrilen beobachtet wurden, so zeigen sich folgende sehr merkwürdige Verhältnisse.

Tabelle 7.

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
$^{O-}N^{=C}$	3·921	3·935	0·251
$^{H_2}N^{-O-}$	2·332	2·495	0·072
$^{H_2}N^{-C-}$	2·311	2·446	0·074
$^{H}N^{(-C-)_2}$	2·604	2·649	0·135
$N^{(-C-)_3}$	2·924	2·996	0·191
$N^{\equiv C}$	3·176	3·056	0·084

Es ergiebt sich also in allen Fällen ein sehr bedeutendes spektrometrisches Inkrement der doppelten Stickstoffkohlenstoffbindung. Die Atomrefraktion des Stickstoffs $^{O-}N^{=C}$ ist beinahe doppelt so gross als diejenige, welche diesem Elemente im Hydroxylamin und Ammoniak und in den Primäraminen zukommt, die Dispersion ist sogar mehr als dreimal so gross. Das merkwürdigste ist aber, dass die doppelte oder Karbimbindung auch noch viel wirksamer ist als die dreifache, die Nitrilbindung — um ca. 25 % hinsichtlich der Refraktion und gar um 300 % hinsichtlich der Dispersion.

Dieser bedeutend grössere Einfluss der Karbimbindung gegenüber

---

[1]) J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie (2) **50**, 209ff. (1894).

demjenigen der Nitrilbindung zeigt sich auch bei der Vergleichung der folgenden für unsere Zwecke sehr wertvollen Isomeren:

Tabelle 8.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Dipropylkarbimid	$C_3H_7N{=}C{=}NC_3H_7$	39·82	40·04	1·23
Dipropylcyanamid	$(C_3H_7)_2N{-}C{\equiv}N$	37·77	37·95	0·97

Es giebt, wie schon hieraus ersichtlich, ausser den Oximen und ihren Sauerstoffäthern auch noch andere Körper, in welchen die Karbimgruppe einen hervorragenden spektrometrischen Einfluss ausübt. Dies im näheren darzulegen wird die Aufgabe einer späteren Untersuchung sein.

Heidelberg, im Januar 1895.

Über das Wesen isomorpher Mischungen.

Von

F. W. Küster.

Vor etwa einem halben Jahre sind H. Ambronn und M. Le Blanc[1]) auf Grund einiger an isomorphen Mischkrystallen gemachten Beobachtungen zu dem Schlusse gelangt, wir seien nicht mehr berechtigt, von isomorphen Mischungen zu sprechen, insofern man mit dem Worte Mischung eine molekulare Durchdringung andeuten will, ähnlich wie wir sie bei den Flüssigkeitsmischungen annehmen. Die Autoren halten es vielmehr für angebracht, fortan von isomorphen Gemengen zu sprechen.

Dieser Auffassung über das Wesen der isomorphen Mischkrystalle kann ich durchaus nicht beistimmen, denn sie erscheint mir ganz unvereinbar mit einigen wohl studierten Eigenschaften dieser Gebilde. Die Berechenbarkeit des Volumgewichtes nach Goldschmidt[2]) und Retgers[3]) ist hier nicht ausschlaggebend, denn sie ist sowohl bei molekularer Durchdringung, wie auch bei innigem An- und Durcheinanderwachsen der reinen, unvermischten Komponenten gleich gut zu verstehen. Wenn nun aber schon das Vorkommen eines einheitlichen und scharf berechenbaren Brechungskoëffizienten an mehreren hieraufhin untersuchten isomorphen Mischungen (z. B. $MgSO_4.7H_2O$; $NiSO_4.7H_2O$[4])) und ebenso der einheitliche, sich kontinuierlich, wenn auch nicht proportional mit der Zusammensetzung ändernde optische Axenwinkel (z. B. K_2SO_4; K_2CrO_4[5])) sehr für die bisherige Auffassung der isomorphen Mischkrystalle sprechen[6]), so scheint weiter

[1]) Ber. d. math.-physik. Klasse der königl. Sächs. Ges. der Wiss. zu Leipzig, 2. Juli 1894, S. 173—184.

[2]) Neue Jahrb. f. Min. 1. Beil.-Bd. S. 212.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 497 (1889); **5**, 436; **6**, 193 (1890).

[4]) Dufet, Compt. rend. **84**, 880 (1878); W. Ostwald, Allgem. Chem. **1**, 954.

[5]) Wyrouboff; W. Ostwald, Allgem. Chemie **1**, 955.

[6]) Optische Homogenität der Mischkrystalle setzt zum wenigsten voraus, dass die Dimensionen der zusammentretenden, chemisch homogenen Subkrystalle klein sind im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes. Sie können also nie sichtbar werden. Vgl. z. B. F. Pockels, N. Jahrb. f. Min., 8. Beil.-Bd., S. 119. 133.

die für die Schmelztemperatur der letzteren bekannt gewordene und bisher ohne Ausnahme gebliebene Gesetzmässigkeit[1]) absolut unvereinbar mit der Ansicht Ambronns und Le Blancs; denn es wäre nicht zu verstehen, wie ein mechanisches Gemenge zweier Substanzen einen einheitlichen, scharf berechenbaren Schmelzpunkt zeigen könnte, der stets höher, oft sehr viel höher liegt, als der des niedriger schmelzenden Bestandteils (beobachtet wurden bis 50° höher!). Die von den genannten Autoren vertretene Auffassung scheint schon hiernach unhaltbar, sie dürfte aber auch in keiner der von jenen beschriebenen Beobachtungen eine wirkliche Stütze finden.

Als z. B. doppelbrechende Mischkrystalle mit 28 % Baryumnitrat und 72 % Bleinitrat in eine gesättigte Lösung von Baryumnitrat konstanter Temperatur gebracht wurden, ergab sich das vorherzusehende Resultat, dass nach längerer Zeit das Bleinitrat bis auf einen sehr kleinen Rest[2]) herausgelöst war, während ein isotropes — richtiger wohl ein nicht mehr nachweisbar wenig doppelbrechendes — festes Gerüst von Baryumnitrat zurückblieb, das ganz die Gestalt und Lage des angewendeten Krystalles zeigte. Die Autoren schliessen nun, dieses Gerüst müsse schon in dem unverletzten Krystall vorhanden gewesen sein. Das ist aber ein Fehlschluss; denn ein solches Gerüst — ob fest, ob in einzelne Kryställchen zerfallend, ist vollständig nebensächlich — muss auch entstehen, wenn aus einem Mischkrystall mit molekularer Durchdringung der eine Bestandteil in der angegebenen Weise herausgelöst wird. Dadurch, dass die mit den Baryumnitratmolekeln in einem gewissen Punktsystem vereinigten Bleinitratmolekel in Lösung gehen, werden erstere isoliert, d. h. sie gehen auch in Lösung, aber nur ganz vorübergehend, da ja die Lösung für diese Art von Molekeln (resp. deren Ionen) bereits gesättigt war und die momentane Übersättigung sofort durch den Einfluss des anliegenden Krystalles wieder aufgehoben wird. Die vorübergehend entweder ganz oder doch teilweise isolierten Baryumnitratmolekel werden unmittelbar die Lücken ausfüllen, die in dem Aufbau des Krystalles durch das Herauslösen des Bleinitrates entstehen, und sie werden sich so allmählich um eine grosse Anzahl neuer Krystallisationszentren ablagern, die natürlich alle zu einander gleich orientiert sein müssen, da ihre Lage durch den ursprünglichen Krystall bestimmt wurde. Die neuen Krystallisationen können je nachdem zu einem zusammenhängenden Gerüst verwachsen,

---

[1]) Küster, Diese Zeitschr. **5**, 601 (1890); **8**, 577 (1891); **12**, 508 (1893); **15**, 86 (1894).

[2]) Vergl. W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 1078f.

sie können aber auch zu einem Haufwerk kleiner Kryställchen zerfallen; es wird sich das mit der Natur der Substanz und mit äusseren Verhältnissen ändern.

Diese Bildung des „Gerüstes" wird noch durch einen zweiten Vorgang unterstützt. Kommt ein Mischkrystall der erwähnten Art mit einer gesättigten Lösung von Baryumnitrat in Berührung, so geht nicht nur Bleinitrat in Lösung, sondern es gelangt auch gleichzeitig Baryumnitrat zur Abscheidung, da seine Löslichkeit durch Zusatz von Bleinitrat vermindert wird[1]. Das schliessliche „Gerüst" wird deshalb mehr Baryumnitrat enthalten, als anfangs in dem Mischkrystall vorhanden war.

Eine weitere von den Autoren angeführte Thatsache, die übrigens schon bekannt war, scheint mir direkt für die molekulare Durchdringung und gegen eine gröbere Mengung zu sprechen. Wird schlecht gekühltes und deshalb durch Massendruck stark doppelbrechendes Glas zerkleinert, so zeigen sich die entstandenen Splitter isotrop. Wird aber unser stark doppelbrechender Mischkrystall zerkleinert, so sind noch alle Splitter doppelbrechend, auch solche, die nicht grösser sind, als die beim Herauslösen des Bleinitrats entstehenden Löcher. Unter diesen Splittern müssten sich aber auch solche finden, die entweder ganz oder doch teilweise chemisch homogen sind, für die demnach der Grund für die Doppelbrechung fortfiele; da nun aber auch die kleinsten unter ihnen nicht isotrop sind, so dürfte die Doppelbrechung auf eine molekulare, also auch noch im kleinsten Splitterchen erhaltene Spannung zurückzuführen sein. Diese schon so vielfach an isomorphen Mischungen beobachteten Spannungen[2] können bekanntlich so gross werden, dass die Krystalle zahlreiche Sprünge bekommen und sogar zerfallen. Es ist deshalb auch ganz erklärlich, dass derartige Gebilde, in welchen zudem noch die Grösse und Art der Spannung von Strecke zu Strecke veränderlich sein kann, nach dem schönen, von Le Blanc ausgearbeiteten Verfahren der Bestimmung des Brechungsexponenten an isotropen und optisch einaxigen Substanzen[3] keine Resultate liefern können. Die uns hier beschäftigenden Mischkrystalle gerade sind bereits eingehend von R. Brauns optisch untersucht worden[4]; sie sind einfach brechend nach den

---

[1] Vergl. z. B. Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. 8, 504; W. Nernst, Theoret. Chemie 241; W. Ostwald, Lehrb der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 1078.

[2] Siehe namentlich R. Brauns, Optische Anomalien der Krystalle. Leipzig 1891. — F. Klocke, Neue Jahrb. f. Min. 1880, I, 53. 158. 204; 1881, II, 249.

[3] Diese Zeitschr. **10**, 433.

[4] Optische Anomalien S. 208—226; 357 f.; 360.

Würfelflächen, doppelbrechend optisch einaxig, positiv nach den Oktaëderflächen, doppelbrechend optisch zweiaxig, negativ nach den Pyritoëderflächen. Von dem Pulver derartiger Krystalle lässt sich natürlich kein einheitlicher Brechungsexponent erwarten. Obwohl Brauns tausende von Mischkrystallen der verschiedensten Substanzen sorgfältigst auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht hat, so hat er doch niemals eine Beobachtung gemacht, die auf eine Mengung der Art schliessen liesse, wie sie von Ambronn und Le Blanc angenommen wird.

Wie nun auch bei molekularer Durchdringung der Substanzen in den Mischkrystallen solche Spannungen zu stande kommen können, hat R. Brauns schon vor Jahren entwickelt[1]).

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1883, **2**, S. 107f. Den Einwand, welchen Brauns später selbst gegen diese seine Vorstellung erhoben hat (Opt. Anomalien S. 258), halte ich nicht für berechtigt, wie ich bei einer späteren Gelegenheit darlegen werde.

Marburg a./L., Chemisches Institut, Januar 1895.

Die Krystallformen chemisch einfacher Körper.

Nebst einigen Bemerkungen über Ausführungen des Herrn Retgers.

Von

F. Rinne in Hannover.

Es ist von Herrn Retgers zahlenmässig gezeigt worden, dass chemisch einfach zusammengesetzte Körper, zunächst die Elemente, dann auch zweiatomige Verbindungen vorherrschend dem regulären und hexagonalen Krystallsystem angehören. Die Bevorzugung dieser Systeme ist nach dem Genannten auch bei den dreiatomigen Verbindungen noch zu merken, wenn auch Ausnahmen schon zahlreicher werden. Bei vier-, fünf- und mehratomigen Substanzen ist dies „Gesetz der krystallochemischen Einfachheit" (man sagt vielleicht besser „die Regel", denn ein naturwissenschaftliches Gesetz kann nicht wohl Ausnahmen erleiden) nicht mehr deutlich zu verspüren.

Herr Retgers hält diese bemerkenswerten Verhältnisse nicht für zufällig, stellt vielmehr die chemische Einfachheit als Ursache des hochsymmetrischen Systems der betreffenden Körper hin.

Es liegt nun die Frage nahe, ob die Verknüpfung chemischer Einfachheit mit Krystallausbildungen noch weiter geht, ob nämlich eine einfache chemische Natur weiterhin mit bestimmten Gestaltungen der betreffenden Substanzen in Bezug auf Winkel und Form zusammengeht.

Nach Herrn Retgers ergiebt allerdings die Betrachtung der chemisch einfachen regulären und hexagonalen Körper, dass dies nicht der Fall ist, dass „innerhalb des Systems keine weiteren Gesetzmässigkeiten zu finden sind. Innerhalb des regulären Systems treten hier fast alle bestehenden Formen in allen Arten von Hemiëdrie und Tetartoëdrie auf, innerhalb des hexagonalen ebenfalls und ausserdem die abweichendsten Formen und Krystallwinkel resp. Axenverhältnisse. Der Einfluss der chemischen Einfachheit dehnt sich, soviel bis jetzt zu sehen ist, nicht innerhalb des Krystallsystems aus".

Unterwerfen wir nun trotz dieser nach Herrn Retgers Erörterung vorhandenen Aussichtslosigkeit auf Erfolg die betreffenden Körper einer kurzen Betrachtung. Man kann dazu eine Zusammenstellung der Namen

der chemisch einfachen Körper benutzen, welche Herr Retgers seiner Zeit gegeben hat.

Als zahlenmässiges Mittel zur Beurteilung von Formverwandtschaften sind die Winkelabmessungen in Betracht zu ziehen, und fernerhin bietet sich zu solchen Vergleichen die allgemeine Erscheinungsweise der krystallisierten Substanzen dar. Der „Habitus" einer Substanz hat ganz besonderen Wert für die in Rede stehenden Betrachtungen in dem Falle, wenn er für einen Körper ein recht einheitlicher ist, stets oder doch sehr häufig, man möchte sagen mit einer gewissen Hartnäckigkeit erscheint, wie es z. B. für das hexagonale *CdS* gilt, das, unter verschiedenen Umständen gebildet, nur ganz vereinzelt anders als mit den charakteristischen Gestalten hexagonales Prisma, zugehörigen Pyramiden und Basis sich umkleidet. Ähnlichkeiten in Winkeln und Habitus gehen nicht immer mit einer Gleichheit in Bezug auf Holoëdrie oder Hemiëdrie bez. Tetartoëdrie Hand in Hand. Formverwandtschaften können zwischen Körpern auch bestehen, wenn der eine vielleicht holoëdrisch, der andere hemiëdrisch ist. Man kann selbst bei Verschiedenheiten im Krystallsystem von Formverwandtschaften bekanntlich sprechen, so bei monoklinen und triklinen Feldspaten. Andrerseits kann es angebracht sein, auch bei Gleichartigkeit in Bezug auf Holoëdrie bez. Hemiëdrie oder Tetartoëdrie noch eine Trennung zu machen, wenn eben die Winkel und die allgemeine Erscheinung auf eine Trennung hinweisen.

Von vornherein ist auch zu berücksichtigen, dass wir erst sehr unvollkommene Kenntnisse bezüglich des holoëdrischen, hemiëdrischen oder tetartoëdrischen Charakters der meisten krystallisierten Substanzen aufweisen können. Die regulären und hexagonalen Körper machen hierin keine Ausnahme. Doch liegen allerdings für die hexagonalen Substanzen die Verhältnisse in Bezug auf diesen Punkt etwas günstiger als für Substanzen der übrigen Systeme. Lassen wir also diese Charaktere wirklicher Hemiëdrie u. s. w. zunächst aus der Betrachtung heraus.

Um nun zu untersuchen, ob bei den in Rede stehenden Körpern überhaupt ein Einfluss ihrer chemischen Einfachheit auf Form und Winkel zu vermerken ist, empfiehlt es sich natürlich, das für solche Betrachtungen verhältnismässig günstige hexagonale System zunächst zu berücksichtigen. Würde eine derartige dann gewiss bemerkenswerte Regel zwischen chemischer Zusammensetzung und bestimmten Krystallformen gefunden werden, so würden weitere Untersuchungen sicher nachfolgen und die Erkenntnis fortführen.

Zu den chemisch einfachen und zugleich hexagonal krystallisierenden Körpern gehören:

Elemente: *C*; *P*; *Se*; *Te*; *S*; *As*; *Sb*; *Bi*; *Zn*; *Mg*; *Be*; *Cd*; *Pd*; *Os*; *Ir*.
Oxyde: ZnO; BeO; H_2O; SiO_2; ZrO_2.
Sulfide: ZnS; CdS; FeS; MnS; NiS; HgS; CuS; MoS_2.
Arsenide und Antimonide: $NiAs$; $NiSb$; $PtSb_2$.
Halogenverbindungen: AgJ; CdJ_2; PbJ_2; $FeCl_2$.

Von diesen 35 Körpern sind 28 nicht nur auf ihre allgemeine krystallographische Form, sondern auch auf ihre Winkel untersucht worden. Bei einigen lassen allerdings die Daten noch an Genauigkeit zu wünschen übrig. Es bleibt aber eine stattliche Reihe zum sicheren Anhalt für die in Rede stehende Frage.

In tabellarischer Form lassen sich die Winkelwerte der obigen Substanzen am bequemsten übersehen. Seien die Körper in untenstehender Tabelle gleich in Abteilungen geordnet.

I. Abteilung.

	Axenverhältnis $a:c$	Basis zur Stammpyramide	Vorherrschende Erscheinungsweise
Magnesium *Mg*	1 : 1·6391	117° 51′	oP; ∞P; Protopyramide
Beryllium *Be*	1 : 1·5802	118° 43′ 30″	oP; ∞P; Protopyramiden
Kadmium *Cd*	1 : 1·6554	117° 37′	oP; ∞P; Protopyramide
Iridosmium (*Ir*, *Os*)	1 : 1·6288	118° 0′	oP; ∞P; Protopyramide
Zinkoxyd ZnO	1 : 1·6219	118° 6′	oP; ∞P; Protopyramiden
Berylliumoxyd BeO	1 : 1·6305	117° 58′ 30″	oP; ∞P; Protopyramide
Eis H_2O	1 : 1·617	118° 10′ 20″	oP; ∞P; Protopyramiden. Oft Skelette. Auch rhomboëdrische Entwicklungen
Tridymit (über 130°) SiO_2	1 : 1·6305	117° 58′ 30″	oP; ∞P; Protopyramiden
Würtzit ZnS	1 : 1.6006	118° 25′	oP; ∞P; Protopyramiden
Greenockit CdS	1 : 1·6218	118° 6′ 5″	oP; ∞P; Protopyramiden
Magnetkies FeS	1 : 1·6502	117° 41′ 25″	oP; ∞P; Protopyramiden
Covellin CuS	1 : 1·5888	118° 35′ 40″	oP; Protopyramiden
Arsennickel $NiAs$	1 : 1·6389	117° 51′ 11″	oP; ∞P; Protopyramide
Antimonnickel $NiSb$	1 : 1·7220	116° 41′ 55″	oP; ∞P; Protopyramiden
Jodsilber AgJ	1 : 1·6392	117° 50′ 55″	oP; ∞P; Protopyramiden. Auch Prismen und Pyramiden 2. Art. Zuweilen rhomboëdr. Entwicklung
Jodkadmium CdJ_2	1 : 1·5940	118° 30′ 55″	oP; ∞P; Protopyramiden
Bleijodid PbJ_2	1 : 1·6758	117° 19′ 45″	oP; Protopyramiden.

II. Abteilung.

	Axenverh. $a:c$	$oR:R$	Polkante von R	$oR:{}^4/_3P_2$	Vorherrschende Erscheinungsweise
Arsen *As*	1 : 1·4025	121° 41′ 41″	85° 4′ 32″	118° 8′ 10″	Rhomboëdrisch
Antimon *Sb*	1 : 1·3236	123° 11′ 48″	87° 6′ 54″	119° 33′ 15″	Rhomboëdrisch
Wismut *Bi*	1 : 1·3035	123° 35′ 58″	87° 40′ 14″	119° 54′ 54″	Rhomboëdrisch
Tellur *Te*	1 : 1·3298	123° 4′ 27″	86° 56′ 46″	119° 25′ 22″	Rhomboëdrisch, auch scheinbar holoëdr.
Selen *Se*. Ähnlich Tellur. Genaue Abmessungen nicht bekannt.					
Schwefel *S*	1 : 1·5245	119° 35′ 59″	82° 17′ 50″	116° 11′ 50″	Rhomboëdrisch

	Axenverh. $a:c$	$oR:R$	Polkante von R	$oR:{}^4/_3P_2$	Vorherrschende Erscheinungsweise
Zink Zn	1 : 1·3564	122°33′24″	86°14′14″	118°56′21″	Holoëdrisch mit Andeutungen d. Rhomboëdrie
Graphit C	1 : 1·3859	122°0′	85°28′54″	118°25′13″	Sechsseitige Tafeln mit undeutl. Randflächen
Schwefelnickel NiS	1 : 1·3108	123°27′8″	87°28′	119°46′37″	Rhomboëdrisch
		III. Abteilung.		$oR:{}^4/_3R$	
Quarz SiO_2	1 : 1·0999	128°13′	94°14′52″	120°33′50″	Scheinbar holoëdr., oft rhomboëdrisch
Zinnober HgS	1 : 1·1453	127°5′45″	92°37′6″	119°33′32″	Rhomboëdrisch.

In obiger Tabelle sind alle chemisch einfachen, hexagonal krystallisierenden Substanzen, die sich in der Tabelle des Herrn Retgers mit ihrem Namen angegeben finden, aufgeführt und berechnet, soweit eben Winkelangaben für sie vorhanden sind.

Nach Herrn Retgers lässt sich nun keine weitere Gesetzmässigkeit in krystallographischer Beziehung unter diesen Körpern erkennen, als dass sie alle hexagonal sind.

Eine kurze Betrachtung obiger Zusammenstellung zeigt hingegen, dass Herr Retgers eine Regelmässigkeit verkannt hat, denn es treten sehr deutlich die oben bereits geschiedenen drei Abteilungen heraus. In der Abteilung I erscheinen die Substanzen mit den Abmessungen ähnlich denen des Magnesiums und holoëdrischer Erscheinungweise (bei einigen ist Hemimorphismus nach Axe c nachgewiesen), in Abteilung II Substanzen mit Abmessungen ähnlich denen des Arsens und rhomboëdrischem Äussern, in Abteilung III Körper mit den Abmessungen des Quarzes und gleichfalls rhomboëdrischer Erscheinungsart. Mit anderen Worten: es lassen sich drei Typen unterscheiden, die nämlichen, die Verfasser bei der Betrachtung einer noch grösseren Anzahl von Substanzen gefunden hat. Bei den chemisch einfachen Körpern treten diese Typen mit besonderer Deutlichkeit hervor.

Ist mithin eine Regelmässigkeit nicht zu verkennen, so überrascht es zunächst doch, im hexagonalen System nicht einen Formentypus zu finden, sondern drei. Man erkennt aber sehr bald, dass die drei Typen aufs engste zusammengehören, wie es Verfasser seiner Zeit bereits gezeigt hat. Der erste Typus (Magnesiumtypus) umfasst Substanzen, bei denen in grosser Häufigkeit die Kombination ∞P; oP und Protopyramiden vorkommt. Vergleicht man die betreffenden Krystallgestalten mit denen des Arsentypus, so muss man die erwähnten Pyra-

miden als Deuteropyramiden nehmen, wie es bereits G. Rose bezüglich des Vergleichs von Iridosmium und dem Wismut u. s. w. gethan hat, und findet dann, dass die nunmehrige erste Deuteropyramide durch das Rhomboëder R des Arsentypus gerade abgestumpft wird, während andrerseits die entsprechende Deuteropyramide $P2$ des Arsentypus durch das Rhomboëder R des Quarztypus gerade abgestumpft wird. Es ist dies ein so einfacher krystallographischer Zusammenhang, wie man ihn sich nur wünschen kann, so dass also hiernach die chemische Einfachheit bei den hexagonalen Körpern insofern mit einer natürlichen Formenreihe verknüpft ist, als bei ihnen drei krystallographisch eng verwandte, aufeinander zurückführbare Typen in Erscheinung treten.

Ich stelle hierunter eine Anzahl von Körpern zusammen, die den engen zahlenmässigen Zusammenhang der drei Typen in einigen Beispielen zeigen. Zum Zwecke des krystallographischen Ausdruckes kann man das Arsenrhomboëder zu Grunde legen und hat dann für die kennzeichnende Pyramide $^4/_3 P2$ (d. i. die von R gerade abgestumpfte):

	Pyramide zur Basis	Polkante
Arsen As	118° 8′10″	127°40′32″
Quarz SiO_2	117° 5′11″	127° 7′58″
Iridosmium (Ir, Os)	118° 0′ 0″	127°36′14″
Beryllium Be	118°43′30″	127°59′16″
Zinkoxyd ZnO	118° 6′	127°39′24″
Berylliumoxyd BeO	117°58′30″	127°35′28″
Eis H_2O	118°10′20″	127°41′40″
Tridymit SiO_2	117°58′30″	127°35′28″
Würtzit ZnS	118°25′	127°49′24″
Arsennickel $NiAs$	117°51′11″	127°31′40″
Antimonnickel $NiSb$	116°41′55″	126°56′12″
Jodsilber AgJ	117°50′55″	127°31′30″
Jodkadmium CdJ_2	118°30′55″	127°52′32″

Der Zusammenhang der verschieden hexagonalen chemisch einfachen Körper ist mithin ein sehr enger.

Die Retgerssche Tabelle zeigt, dass bei seinen chemisch einfachen (den ein- bis dreiatomigen) Körpern und besonders bei den letzteren, ausser dem regulären und hexagonalen auch das tetragonale Krystallsystem erscheint.

Chemisch einfach und tetragonal sind nach der Retgersschen Tabelle B; Sn; TeO_2; ZrO_2; TiO_2; SnO_2; PbO_2; MnO_2; MoO_2; ThO_2[1]); RuO_2; $AgFl$; $HgCl$; HgJ; $MgFl_2$; $SnCl_2$; HgJ_2.

Litteratur über tetragonales $SnCl_2$ ist mir nicht bekannt.

[1]) Für ThO_2 wird $a:c = 1:0{\cdot}6272$ angegeben. Es würde auch in den Rutiltypus (s. folg. S.) passen. Doch sollen die Krystalle regulär und nicht tetragonal sein (Rammelsberg, Kryst. Chemie I, 144).

Von den übrigen chemisch einfachen tetragonalen Körpern sind nachstehende krystallographische Angaben vorhanden, und es ist leicht erkennbar, dass zwei krystallographische Typen vorliegen, wie folgende Tabelle zeigt.

I. Der α-Zinntypus.

	$a:c$	$a:{}^3/_2c$	$oP:P$	$oP:{}^3/_2P$	Vorherrschende Erscheinungsweise
α-Zinn α-Sn	1 : 1·1571	1 : 1·7357	121°25′45″	112° 9′58″	Protoprisma; Protopyramiden
Bor B	1 : 1·1524	1 : 1·7286	121°32′	112°14′52″	Protoprisma; Protopyramiden; Deuteroprisma
Tellurdioxyd TeO_2	1 : 1·1076	1 : 1·6614	122°33′	113° 3′20″	Protopyramiden
	$a:{}^2/_3c$	$a:c$	$oP:{}^2/_3P$	$oP:P$	
Anatas TiO_2	1 : 1·1847	1 : 1·7771	120°49′50″	111°41′50″	Protopyramiden; Proto- und Deuteroprisma
Quecksilberchlorür $HgCl$	1 : 1·1609	1 : 1·7414	121°20′42″	112°6′	Protopyramiden; Deuteropyramiden und Proto- u. Deuteroprismen
Quecksilberjodür HgJ	1 : 1·1151	1 : 1·6726	122°22′50″	112°55″	Protopyramide; Deuteroprisma; Basis

II. Der Rutiltypus.

	$a:c$	$a:{}^3/_2c$	$oP:P$:	$oP:{}^3/_2P$	
Rutil TiO_2	1 : 0·6442	1 : 0·9663	137°39′55″	126°11′44″	Protoprisma und Protopyramiden; Deuteroprisma, Deuteropyramiden
Zinnstein SnO_2	1 : 0·6723	1 : 1·0085	136°26′44″	125° 2′10″	Protoprisma, Protopyramide, auch ditetrag. Pyramide
Polianit MnO_2	1 : 0·6647	1 : 0·9971	136°46′14″	125°20′39″	Protoprisma; Protopyramide
Plattnerit PbO_2	1 : 0·6764	1 : 1·0146	136°16′17″	124°52′26″	Deuteroprisma, Deuteropyramide
Molybdändioxyd MoO_2	1 : 0·5782	1 : 0·8726	140°43′38″	129°11′30″	Protoprisma, Protopyramide, Deuteropyram.; auch mPn
Rutheniumdyoxid RuO_2	1 : 0·6924	1 : 1·0386	135°36′ 7″	124°14′53″	Protoprisma u. Protopyramide; Deuteroprisma und Deuteropyramide
Fluorsilber $AgFl$	1 : 0·6826	1 : 1·0239	136° 0′37″	124°37′44″	Protopyramiden
Sellait $MgFl_2$	1 : 0·6619	1 : 0·9928	136°53′30″	125°27′32″	Deuteroprisma, Deuteropyramide
Quecksilberjodid HgJ_2	1 : 0·6656	1 : 0·9984	136°43′55″	125°18′28″	Basis, Protopyramide
	$a:{}^2/_3c$	$a:c$	$oP:{}^2/_3P$	$oP:P$	
Zirkonerde ZrO_2	1 : 0·6707	1 : 1·0061	136°30′54″	125° 6′ 0″	Protopyram. u. Protoprisma; Deuteropyram. und Protoprisma

Wie man mithin bei den chemisch einfachen hexagonalen Körpern krystallographische Gleichförmigkeiten antrifft, so auch hier. Es erscheinen zwei Abteilungen, von denen die zweite, der Rutiltypus, die meisten der betreffenden tetragonalen Körper umfasst, die erste, der α-Zinntypus, die Minderzahl. Weitere krystallographische Formen erscheinen unter den bekannten Substanzen nicht. Ein jeder der beiden Typen umfasst zwei Unterabteilungen, die aber in engster Beziehung stehen und nicht als besondere Typen getrennt werden dürfen, wie es besonders im Rutiltypus bei der krystallographischen Betrachtung von ZrO_2 und vergleichsweise TiO_2 zu Tage tritt.

Der Rutiltypus steht zum α-Zinntypus in keiner deutlichen einfachen krystallographischen Beziehung. Bemerkenswert ist aber die Verwandtschaft des häufigen Rutiltypus mit dem regulären Systeme, ganz ähnlich wie auch bei den hexagonalen Typen solche Hinweise auf dies Krystallsystem auffallen.

Immerhin stellt sich bei den chemisch einfachen tetragonalen Substanzen etwas Fremdartiges im α-Zinntypus ein, während der Rutiltypus vielleicht wegen seiner Formbeziehung zum regulären System vermuten lässt, dass er wie der reguläre und die hexagonalen Typen in innerer Verknüpfung mit der chemischen Einfachheit der betreffenden Substanzen steht.

Die krystallographisch untersuchten chemisch einfachen rhombischen Substanzen sind: J; S; Se; β-Sn; PbO; TeO_2; TiO_2; Cu_2S; FeS_2; $FeSAs$; $FeAs_2$; $NiAs_2$; $CoAs_2$; $CoSAs$; $NiSAs$; $ZnBr_2$; $PbCl_2$; $PbBr_2$; $HgCl_2$; $HgBr_2$; HgJ_2.

Bei der Betrachtung der krystallographischen Verhältnisse dieser Körper fällt es auf, dass früher erkannte Typen, nämlich deutlich der Magnesiumtypus, minder deutlich der Rutiltypus unter ihnen sich wiederum zeigen, aber hier in pseudohexagonaler bez. pseudotetragonaler Gestalt. Deutet man, zum Zwecke des Vergleichs, das hexagonale Magnesium in bekannter Art als rhombische Kombination, so hat man:

	Prismenwinkel	Basis zur Stammpyramide	$a:b:c$
Magnesium Mg	120°	117°51′	0·5774 : 1 : 0·9463
Kupferglanz Cu_2S	119°35′12″	117°23′40″	0·5822 : 1 : 0·9709

wobei die äussere pseudohexagonale krystallographische Entwicklung des Kupferglanz ins Gewicht fällt.

Undeutlicher wird schon die Beziehung z. B. zwischen Rutiltypus und Bleioxyd, und was den Rest der chemisch einfachen rhombischen Körper anlangt, so werden die Beziehungen zu den Formen chemisch einfacher regulärer, hexagonaler oder tetragonaler Körper noch un-

schärfer, sind z. B. beim Arsenkies nur in einer Zone vorhanden und schliesslich nicht mehr zu finden. Ähnlich ist es bei den spärlichen chemisch einfachen monoklinen und triklinen Substanzen.

Hingegen ist es andererseits bemerkenswert, dass auch bei mehr als dreiatomigen Verbindungen hin und wieder sehr deutlich einer der Formentypen erscheint, die man bei den chemisch einfachen Substanzen vorherrschend antraf.

Wie ich bereits früher angegeben habe, erscheint z. B. wieder der *Mg*-Typus beim Chrysoberyll, der durch Zwillingsbildungen öfters ganz hexagonal aussieht.

	Prismen-winkel	Basis zur Stammpyramide	$a:b:c$
Magnesium *Mg*	120°	117°51′	0·5774 : 1 : 0·9463 (rhomb. Deutung)
Chrysoberyll $BeOAl_2O_3$	119°46′34″	118°5′26″	0·5800 : 1 : 0·9400

Den Arsentypus findet man bei mehr als dreiatomigen, also nicht mehr chemisch einfachen Verbindungen, öfter. Zur Beurteilung diene folgende Tabelle.

	$a:c$	$oR:R$	$R:R$	Vorherrschende Erscheinungsweise
Arsen *As*	1 : 1·4025	121°41′41″	85° 4′32″	Rhomboëdrisch
Antimon *Sb*	1 : 1·3236	123°11′48″	87° 6′54″	Rhomboëdrisch
Wismut *Bi*	1 : 1·3035	123°35′58″	87°40′14″	Rhomboëdrisch
Eisenglanz Fe_2O_3	1 : 1·3656	122°22′56″	86° 0′	Rhomboëdrisch
Titanoxyd Ti_2O_3	1 : 1·3167	123°20′	87°18′10″	Rhomboëdrisch
Titaneisen $(Fe, Ti)_2O_3$	1 : 1·3846	122° 1′32″	85°31′	Rhomboëdrisch
Korund Al_2O_3	1 : 1·3633	122°25′31″	86° 3′30″	Rhomboëdrisch und pyramidal
Brucit $Mg(OH)_2$	1 : 1·5208	119°39′34″	82°22′28″	Rhomboëdrisch
Pyrochroït $Mn(OH)_2$	1 : 1·3999	121°44′30″	85° 8′	Rhomboëdrisch
Arsenjodür AsJ_3	1 : 1·4990	120° 1′ 0″	82°50′28″	Rhomboëdrisch
Antimonjodür SbJ_3	1 : 1·3845	122° 1′36″	85°31′ 4″	Rhomboëdrisch
Willemit Zn_2SiO_4	1 : 1·3550	122°35′ 3″	86°16′30″	Rhomboëdrisch

Gleicherweise findet man den Quarztypus, wenn auch selten, bei verwickelteren Verbindungen, und auch der α-Zinn- und der Rutiltypus tauchen von Zeit zu Zeit wieder auf, nicht nur in den Winkeln, sondern auch im Habitus. Es braucht nur an die Ähnlichkeit von Rutil, Zinnstein als chemisch einfachen Substanzen mit dem mehr als dreiatomigen Zirkon oder Thorit erinnert zu werden.

Ganz selten findet sich bei den Metallen auch ein rhombischer Typus, der des β-Zinns, den man fast ebenso selten auch bei Oxyden wiedererkennt.

So hat man mithin bei den chemisch am einfachsten sich darstellenden Substanzen, den Elementen, besonders den Metallen, charakteristische Formen, die auch bei abgeleiteten Verbindungen wiederkehren, und man kann sagen, dass die Formen der Elemente das Mass geben

für die Gestalt vieler abgeleiteten, besonders vieler chemisch einfachen Verbindungen.

Fassen wir hiernach das Ergebnis zusammen, so erscheint folgendes bemerkenswert.

Durch die Retgersschen Beobachtungen ist zahlenmässig gezeigt, dass chemisch einfach zusammengesetzte (ein-, zwei- und dreiatomige) Körper vorzugsweise im regulären oder hexagonalen System krystallisieren. Wohl mit Recht wird man die chemische Einfachheit der betreffenden Körper mit Herrn Retgers als die Ursache dieses Vorherrschens des regulären und hexagonalen Systems hinstellen können.

Im obigen ist nun weiterhin nachgewiesen, dass die chemisch einfachen hexagonalen Körper eine bestimmte Winkelgemeinschaft haben und in drei nahe verwandte Typen gegliedert werden können. Man wird mithin auch die Zurückführbarkeit dieser chemisch einfachen Körper auf ein in engen Grenzen schwankendes Winkelmass in Verknüpfung mit der chemischen Einfachheit bringen können.

Entsprechend erscheint im Falle chemischer Einfachheit bei den tetragonalen Körpern recht häufig ein bestimmter Typus, der Rutiltypus, während anderseits die übrigen chemisch einfachen tetragonalen Körper einem gemeinsamen Typus, dem α-Zinntypus, angehören.

Bei mehr als dreiatomigen Verbindungen wird die Regel der krystallochemischen Einfachheit, wie bekannt, undeutlicher. Hingegen tauchen doch noch oft die Typen der chemisch einfachen Körper unter den verwickelter aufgebauten Substanzen wieder auf.

Die grösste Wahrscheinlichkeit für chemisch einfach zusammengesetzte Körper ist, wie Herr Retgers betont hat, dass sie regulär oder hexagonal krystallisieren. Die hexagonalen werden dann fernerhin einem der von mir aufgestellten, nahe verwandten Typen angehören. Ihre Winkelverhältnisse sind dann in gewissen Grenzen gegeben; denn die drei hexagonalen Typen sind in Bezug auf diesen Punkt eng verbunden, ihre Winkel aufeinander zu beziehen, wie ich bereits früher gezeigt habe. Werden die chemisch einfachen Körper nicht regulär oder hexagonal befunden, sondern tetragonal, so gehören sie wahrscheinlich einem der zwei tetragonalen Typen an.

An welchen Umständen es liegt, dass der eine oder andere Typus von dem betreffenden Körper dargestellt wird, muss noch gefunden werden. Der Hinblick auf die chemisch einfachen Körper, die sowohl regulär als hexagonal vorkommen, lässt vermuten, dass vielleicht jeder chemisch einfache Körper in jedem der erwähnten Typen vorkommen kann.

Bestätigt sich das oben angeführte auch bei der Untersuchung der mancherlei chemisch einfachen Körper, deren Formkenntnis im Hinblick auf die erwähnte Regelmässigkeit erwünscht ist, so kann man aus der chemischen Zusammensetzung solcher Körper mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht nur auf das System schliessen, sondern auch obige Folgerungen auf Form und Winkel innerhalb des Systems machen, während man sonst nur mit Hilfe der Lehre vom Isomorphismus ähnliche, dann aber engere Schlüsse ziehen kann, allerdings dazu dann jedesmal die krystallographische Kenntnis einer Substanz nötig hat, die mit der im voraus in ihrer Form zu erschliessenden Substanz chemisch analog aufgebaut ist.

Somit erhalten gerade die chemisch einfachen Stoffe vor manchen verwickelten Verbindungen erneutes Interesse und ein besonderes Vorrecht, krystallographisch in grösserer Anzahl untersucht zu werden. Verfasser wird sich das auch angelegen sein lassen. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden sich die eben erwähnten Typen häufig wiederfinden lassen, deren Vorhandensein bei Elementen, Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen ich in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand bereits erörtert habe. Herr Retgers hat auf das Vorherrschen des regulären und hexagonalen Systems gerade bei chemisch einfachen Körpern besonders hingewiesen. Die Wiederkehr bestimmter Typen hat er jedoch verkannt und bestritten, allerdings leider nicht ohne sich dabei in argen Widersprüchen zu verwickeln. In seiner ersten Besprechung meiner Arbeit schreibt Herr Retgers: „Nach meiner Ansicht sind alle die von Rinne nachgewiesenen Formähnlichkeiten, insoweit die Verbindungen weniger als vier Atome enthalten" (d. h. also chemisch einfach sind) „und regulär oder hexagonal krystallisieren, auf das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit zurückzuführen." Die von mir „nachgewiesenen Formähnlichkeiten" beziehen sich ganz besonders auf Gestalt und Winkel. Hier erklärt also Herr Retgers solche von mir nachgewiesenen Formähnlichkeiten durch krystallochemische Einfachheit. Dann heisst es aber z. B. in seiner letzten Besprechung andrerseits, „dass innerhalb des Systems keine weiteren Gesetzmässigkeiten zu finden sind". Dann bedingt also die chemische Einfachheit nur das System und nicht Gestalt und Winkel. Eins kann aber nur richtig sein. Derselbe Widerspruch ist auch in Herrn Retgers erster Besprechung bereits zu finden[1]).

[1]) In Hinsicht auf den erwähnten Widerspruch des Herrn Retgers war es früher nicht ersichtlich, welches die eigentliche Ansicht des Genannten über die Verhältnisse war. Nunmehr hat sich Herr Retgers deutlich zu der Ansicht bekannt, dass innerhalb des Systems eine weitere Gesetzmässigkeit bei chemisch ein-

In seiner „Antwort an Herrn F. Rinne“ behandelt Herr Retgers nochmals meine Krystalltypen. Sie gefallen ihm nicht. Er findet es „etwas sonderbar“, alle regulären Körper zu einem einzigen Typus zu vereinigen, „ohne jede Rücksicht auf Habitus und Hemiëdrie resp. Tetartoëdrie“. Seinerzeit habe ich besonders vermerkt, dass eine solche Gliederung zur Zeit nicht durchgeführt werden kann, da sehr viele Substanzen in dieser Hinsicht nicht untersucht sind[1]).

Bezüglich der drei hexagonalen Typen würde es meiner Meinung nach an der Sache nichts ändern, wenn man diese Typen, die ja

---

fachen Körpern nicht zu finden sei. Dieser Ausspruch ist klar und deutlich, und man muss annehmem, dass Herr Retgers auch bei seiner ersten Besprechung dieselbe Meinung gehabt hat. Mein Einwurf, dass die Retgerssche Erklärung (nach welcher die chemische Einfachheit nur das System beeinflusst) für die von mir nachgewiesenen Formverhältnisse nicht genüge, war somit berechtigt. Wenig Überlegung war offenbar auf Seiten des Herrn Retgers, denn sonst hätte der Genannte seinen Widerspruch bemerkt.

Wenn ich (mithin im Gegensatz zu der jetzt deutlich ausgesprochenen Ansicht des Herrn Retgers) die chemische Einfachheit in Verknüpfung bringe mit den Form- und Winkelverhältnissen der betreffenden chemisch einfachen Körper, so halte ich die Erkenntnis für einen sachlichen Fortschritt in der Erklärung der von mir nachgewiesenen Verhältnisse. Wie ich in meiner ersten Arbeit ausdrücklich betont habe, war der Hinweis auf die thatsächlichen Erscheinungen der Zweck der Abhandlung. Als Vermutung sprach ich aus, dass als eine Ursache für die krystallographische Ähnlichkeit der abgeleiteten Verbindungen (Oxyde, Sulfide etc.) mit den Metallen eine Formähnlichkeit der Komponenten anzusehen sein möge. Diese Vermutung halte ich, wie früher, für die mehratomigen, schliesslich nicht mehr einfachen Verbindungen wohl für erlaubt. Die einfachsten chemischen Stoffe, die Elemente, welche die Regel der krystallochemischen Einfachheit am besten zum Ausdruck bringen, stellen gewissermassen den vorgemerkten Typus für viele mehratomigen Verbindungen dar. Die Elemente, als einfachste Stoffe, besitzen die grundlegenden Gestalten, die bei verwickelteren Körpern, wenn sie nur zwei- oder dreiatomig sind, noch oft vorkommen, die aber auch bei noch mannigfaltiger zusammengesetzten Körpern hin und wieder erscheinen.

[1]) Herr Retgers giebt den Lesern dieser Zeitschrift den Sachverhalt in seiner ihm eigenen Art so wieder, dass er z. B. schreibt, dass in meinem regulären Typus die Holoëdrie „nicht die geringste Rolle spielt“. — Das schwierig zu behandelnde reguläre System, das man für Anfangsbetrachtungen in Rede stehender Art, gerade wie bei Erörterungen bezüglich des Isomorphismus, am besten erst einmal geschlossen für spätere Betrachtungen aufhebt, habe ich absichtlich und ausdrücklich als einen Typus einstweilen zusammengelassen. Später wird sich vielleicht zeigen, ob innerhalb desselben Regelmässigkeiten in Bezug auf Habitus, oder auch auf Hemiëdrie, Holoëdrie etc. bestehen. — Den Namen „Typus“ durch die Bezeichnung „Gruppe“ zu ersetzen, wie Herr Retgers möchte, würde sehr unangebracht sein, schon deshalb, weil letzterer Name besser für die bekannten 32 „Gruppen“ der Krystallformen allein verwandt wird.

krystallographisch eng zusammenhängen, oder zwei von ihnen zu einem zusammenfasste, aber sie nebeneinander als Unterabteilungen eines umfassenderen Typus bestehen liesse, da man ja hierbei nur in der förmlichen Anordnung änderte. Ich habe auf diese Möglichkeit, die drei Typen der Art als für sich bestehende Unterabteilungen einer grösseren Abteilung nebeneinander zu stellen, seiner Zeit kurz hingewiesen, behielt aber meine frühere formelle Anordnung bei. Ob man die eine oder die andere äussere Anordnung trifft, ist ziemlich gleichgültig[1]).

Ein „Verschmelzen" der Typen, wie Herr Retgers es benennt, und dem, wie der Genannte dem Leser berichtet, ich mich nun sogar selber schon zuneigen soll, kann man das nicht nennen.

Fernerhin „bedenklich" oder „jedenfalls ziemlich elastisch" erscheint Herrn Retgers weiterhin das Betonen des Äusseren, das, wie er richtig bemerkt, durchaus nicht immer mit der echten Holoëdrie u. s. w. zusammengeht. Mir hingegen erscheint auch das Äussere, der Habitus, eine vortreffliche Hindeutung auf etwaige Verwandtschaften zu sein, die dann durch Winkelbetrachtungen zu prüfen sind. So sprechen die Mineralogen z. B. ganz richtig von einem Natrolithtypus oder einem Feldspathabitus, obwohl selbst Systemverschiedenheiten dabei vorkommen und der Habitus gar nicht einmal durch alle Vorkommnisse anhält. Der Habitus ist sehr wohl für Formbetrachtungen unter starker Wertbeilegung zu verwenden, zumal eine Verwendung wirklicher Holoëdrie, Hemiëdrie u. s. w. in dieser Sache sehr oft an mangelnden Kenntnissen über die betreffenden Verhältnisse scheitert. Später wird auch diese Frage erörtert werden müssen an der Hand zahlreicher Versuche.

Herrn Retgers scheinen unter den Gliedern meiner hexagonalen Typen auch mehrere Ausnahmen vorzukommen, die ich nicht gehörig erwähnt hätte. So das Iridosmium, das nach ihm „allgemein als rhomboëdrisch mit $R = 84^{0}28'$" angegeben wird. Unsere Hauptkenntnis des Iridosmiums geht auf G. Rose zurück, der durchaus keine rhomboëdrische Kombinationen beschreibt, sondern „sechsseitige Tafeln, zuweilen mit den Flächen eines Hexagondodekaëders". Seine Figur des Iridosmiums ist ideal holoëdrisch. Von Rhomboëdrie spricht er nicht in Bezug auf das Aussehen, sondern wegen der Winkelbeziehungen zu den Metallen der Wismutgruppe.

---

[1]) Nach Herrn Retgers wird aber durch solche doch unwesentliche, äussere Änderung, die nun gar nicht ein Mal vorgenommen ist, gleich „die ganze Sache bedenklich, indem man sich fragt, ob bei näherer Betrachtung auf diese Weise nicht alle Typen in Dunst verfliegen." Das würde Herrn Retgers natürlich wohl gefallen, indes ist bei ihm der Wunsch der Vater des Gedankens.

In ähnlicher Weise zieht Herr Retgers das Eis heran, das „ebenfalls bestimmt als rhomboëdrisch angegeben wird". Man kann noch hinzufügen, selbst dann, wenn ausgezeichnete holoëdrische Kombinationen vorlagen. Man muss nämlich bedenken, dass in der älteren Litteratur oft vom rhomboëdrischen System gesprochen wird, wenn vollständig holoëdrisch aussehende Gebilde in Betracht kamen, so z. B. bei den Untersuchungen Leydoldts über die Form des Eises, oder z. B. bei den astronomischen Bestimmungen Galles über die Krystallgestalt dieses Körpers, die er aus den Beobachtungen über die farbigen Ringe, Nebensonnen und weissen Streifen herleitet, und bei der er auf eine ideal holoëdrische Figur kommt, sie aber rhomboëdrisch nennt. Das geht dann bekanntlich in Lehrbücher über. Man hat aber auch rhomboëdrisch erscheinende Eiskrystalle gesehen. Nichtsdestoweniger muss man als den kennzeichnenden Habitus des Eises den holoëdrisch erscheinenden bezeichnen, wie er oft in ebenmässigen deutlichen Krystallen gesehen und abgebildet ist (die einzigen brauchbaren Winkelbestimmungen an Eiskrystallen beziehen sich auf solche Gebilde), und wie man ihn viele tausend Male an Schneekrystallen des Rauhreifes jeden Winter beobachten kann.

Auch über die Würtzitgruppe sagt Herr Retgers, dass sie „heutzutage allgemein als rhomboëdrisch angenommen wird". Das kann man nicht sagen. Dana, Tschermak, Arzruni, Goldschmidt gehören doch auch zur Allgemeinheit, und sie führen bestimmte Glieder der Reihe nicht als rhomboëdrisch an. Das Schwefelkadmium zieht Herr Retgers besonders heran, unter Hinweis auf rhomboëdrische und skalenoëdrische Formen, die man bei künstlichen Krystallen beobachtet hat. Ich weiss nicht, ob es Herrn Retgers bekannt ist, dass die Bestimmung von solchen hemiëdrischen Krystallen weder durch Messung noch Zeichnung befestigt ist, dass solche Krystallbildungen nur unter dem Mikroskop gesehen wurden, während die gleichzeitig von demselben Chemiker erhaltenen, gemessenen Krystalle ausgezeichnet holoëdrisch entwickelt waren. Grossen Wert für die Formbestimmungen hat die Angabe nicht, zumal die sorgfältigen und gerade auf eine etwaige hemiëdrische Form gerichteten Untersuchungen von O. Mügge letzteren zur entschiedenen Betonung der holoëdrischen Entwicklung führten. In gleicher Weise liegt vor der Hand keine Veranlassung vor, den Würtzit für rhomboëdrisch zu nehmen, und wenn einmal verloren eine hemiëdrische Kombination erscheinen sollte, so kann man dennoch von einem holoëdrischen Habitus des Körpers sprechen, gleichwie man es z. B. vom Beryll thun wird, nachdem man jetzt Kenntnis von einem interessanten rhomboëdrisch erscheinenden Krystall erhalten hat.

Aber setzen wir selbst den Fall, es würde bei allen hexagonalen Gliedern des Magnesiumtypus die innere rhomboëdrische Symmetrie nachgewiesen, was bei einigen aber schon durch physikalische Untersuchungen ausgeschlossen erscheint, dann würden dennoch ihr dann besonders merkwürdiger Habitus und ihre an den vorhandenen Formen zu beobachtenden Winkel sie zu einer Abteilung zusammenhalten.

Das metallische Zink habe ich zu dem Arsentypus gestellt, weil die Winkel der thatsächlich vorhandenen Flächen darauf hindeuten. Der Hinweis des Herrn Retgers, dass das metallische Zink sogar in einem bedeutenden Lehrbuche als Beispiel der holoëdrischen Abteilung des hexagonalen Systems hingestellt wird, ist kein glücklicher; denn es ist das Zink dennoch kein typisches Beispiel für diese Gruppe und ist zunächst am besten dahin zu stellen, wohin G. H. Williams und Wm. M. Burton, die sich am eingehendsten mit den Krystallisationsverhältnissen des Zinks goniometrisch beschäftigt haben, es hinstellen, in die rhomboëdrische Abteilung. In der neuesten Auflage des herangezogenen Werkes kann Herr Retgers dann auch die Zweifel lesen, ob das Zink in der vollflächig hexagonalen Abteilung richtig steht.

Dass der Quarz ein holoëdrisches Äussere häufig zeigt, habe ich nach Herrn Retgers auch nicht gehörig erwähnt. Ich hielt einen besonderen Hinweis über die Quarzgestalt für die Leser des Jahrbuchs für Mineralogie mit Recht nicht für nötig. Dass der Quarz zu tausenden als Bergkrystall und besonders als Amethyst typisch rhomboëdrisch im Äusseren ist, ist ebenso bemerkenswert, und dies und dann seine Winkel verweisen ihn in eine Gruppe mit Zinnober. Nicht in allen Einzelheiten passende Beispiele einer Regel zu finden, ist, wie Herr Retgers weiss, nicht schwer. Sie stark zu betonen, verdirbt aber leicht eine richtige Regel. Eine vollkommen durchgreifende Gleichmässigkeit der Form wird man bei keinem der verbreiteteren Körper finden.

An dieser Stelle möchte ich nicht unterlassen zu erwähnen, dass auch ein sachlich richtiger Hinweis des Herrn Retgers bezüglich des Covellins vorliegt, den ich nach Einsicht der Arbeit Kenngotts zum Magnesiumtypus stelle, zu dem er auch nach Form und Winkeln passt. Kenngott hat bereits 1854 den Covellin (CuS) als isomorphen neben Magnetkies (FeS) gestellt.

Besonders merkwürdig sind die gegen mich gerichteten krystallographischen Beweise des Herrn Retgers. Er schreibt: „Bei dem ersten Typus (dem Mg-Typus) wies ich nach, dass der Winkel $oR:R$ allmählich in den analogen Winkel des Arsentypus übergeht“. Seiner Zeit berichtete Herr Retgers nämlich, der Magnesiumtypus habe einen

Winkel von $oR:R = 117-119^0$, der Arsentypus $oR:R = 119^1/_2$ bis $123^1/_2{}^0$. Irgend welches Gewicht braucht Herr Retgers auf diesen seinen Beweis nicht zu legen. Zunächst habe ich gezeigt, dass die beiden Typen ohne weiteres aufeinander zu beziehen sind. Man muss nämlich, wie es schon G. Rose, P. Groth und andere natürlich in richtiger Weise gethan haben, wenn man hierher gehörige Körper mit holoëdrischem Äusseren mit den entsprechenden von rhomboëdrischem Habitus vergleichen will, die Pyramiden der ersteren zu Deuteropyramiden machen. Ich zeigte, dass dann eine nahe Übereinstimmung zwischen den beiden Typen besteht. Einen Übergang noch beweisen zu wollen, ist also eigentlich recht unnötig. Der Habitus hält die beiden Typen auseinander. Sehr erbaulich ist es nun aber doch, Herrn Retgers krystallographisch beweisen zu sehen[1]).

Zunächst gerät Herr Retgers mit grosser Harmlosigkeit in eine für den Vergleich falsche Zahlenreihe meiner Tabelle und dann „beweist“ er den allmählichen Übergang. Wäre er in die richtige Reihe gelangt, die ich übrigens gerade zum Zwecke eines solchen Vergleiches besonders ausgerechnet hatte, so hätte er gefunden, was ich schon in meiner ersten Arbeit und verschiedentlich nachher betont habe.

Sehr bezeichnend sind auch Herrn Retgers Erörterungen über die Erklärung des Wiederkehrens der Metallformen bei den Oxyden, Sulfiden u. s. w. Herr Retgers wandte sich gegen die Annahme, dass dies Wiederkehren der Metalltypen auf Morphotropie beruhe, welche Ansicht der Genannte als meine Meinung hinstellte. Zwar hätte ich in meiner Arbeit nichts von Morphotropie gesagt, in einer anderen Arbeit über Oxyde und Sulfide sei aber davon oft die Rede. Wenn nun aber in einer Arbeit über chemisch analog aufgebaute Substanzen von Morphotropie die Rede ist, so ist doch nicht der Schluss erlaubt, dass in einer Abhandlung über chemisch zumeist nicht analoge Substanzen gleichfalls Morphotropie als Erklärung der Formverhältnisse solcher chemisch doch stark verschiedener Körper stillschweigend heran-

[1]) Nach dieser Art des Herrn Retgers kann man alles beweisen, was irgend gewünscht wird. Herr Retgers redet also nicht nur mit überraschender Sicherheit von Sachen, von denen man noch nichts weiss, sondern auch ebenso von solchen, über die er sich nicht genügend unterrichtet hat. Auf die ersterwähnten Sachen kann sich Herr Retgers nicht besinnen. Da muss ich ihm durch den Hinweis auf diese Zeitschr. **13**, 537 (1894) zu Hilfe kommen. Dem dort über Herrn Retgers gefällten richtigen Urteil habe ich mich seiner Zeit mit Überzeugung in einem beiläufigen Satze angeschlossen, nicht um mich mit anderen zu decken, sondern weil Herr Retgers es wohl eher zweien als einem glaubt, dass seine Logik zuweilen verkehrt ist.

gezogen wird. Herr Retgers wundert sich nun aber, dass ich mich seiner Zeit gegen diese seine Erörterungen wandte, da es doch ersichtlich sei, dass er diesen Schluss zöge. Ich habe natürlich nichts dagegen, dass Herr Retgers irgend welche Schlüsse zieht, bin aber dagegen, dass er mir solche Schlüsse zuschreibt, und hiergegen habe ich mich denn auch gewandt. Herr Retgers schreibt nämlich: „Wenn wir derartige Reihen betrachten wie Eisen, *Fe*, *FeO*, *FeS*, FeS_2 alle regulär u. s. w., so meint Herr Rinne, wenn ich ihn recht verstehe, dass es eben das reguläre Eisen ist, welches in den drei Eisenverbindungen seinen regulären Einfluss ausübt". Wie ersichtlich zieht allerdings Herr Retgers den Schluss, da er ihn mir aber zuschreibt, habe ich Einspruch erhoben [1]).

Schliesslich möchte ich noch bezüglich des Heulandits bemerken, dass ein allmählicher Wasserverlust und eine damit Hand in Hand gehende Änderung der optischen Eigenschaften keine so seltene Ausnahme ist, wie Herr Retgers meint. Ganz ähnliches findet man z. B. beim Analcim, Faujasit, Chabasit, Brewsterit und anderen Mineralien. Fernerhin ist es an vielen Mineralien bekannt, dass sie beim Trübewerden nicht in ein regelloses Aggregat zerfallen. Sie werden beim Erhitzen dann zwar trübe, aber das Krystallgebäude ist noch vollkommen gesetzmässig. Die Teilchen liegen genau parallel, und beim weiteren Erhitzen tritt wiederum eine allmähliche Wasserabgabe ein, und die optischen Eigenschaften verändern sich allmählich mit dem steigenden Wasserverlust. Ein solches Verhalten zeigen Analcim, Natrolith, Skolezit, Desmin, Heulandit, Brewsterit, Epistilbit, Harmotom, Phillipsit, Chabasit und manche andere Mineralien unter den Silikaten und auch solche in anderen chemischen Abteilungen des Mineralreiches. —

Der ausgesprochene Zweck meiner früheren Erörterungen über die Krystallgestalten der Metalle, Oxyde, Sulfide, Hydroxyde und Halogenverbindungen war der Nachweis des Bestehens bestimmter Krystalltypen bei diesen Körpern. Nach meiner festen Überzeugung ist der Kernpunkt meiner Ausführungen durch die Besprechungen des Herrn Retgers nicht erschüttert worden.

Ob etwas Zufall oder nicht Zufall ist, darüber lässt sich bekannt-

[1]) Gegen die Vornahme einer Erörterung von mir nachgewiesener Formverhältnisse in Hinsicht auf Morphotropie habe ich selbstverständlich nichts. Aber wenn ich, wie im vorliegenden Falle, solche Betrachtungen nicht gepflogen habe, möchte ich nicht wegen von mir nicht vertretener Ansichten, zumal nicht in der persönlichen Art, die Herr Retgers in die Erörterungen gebracht hat, angegriffen werden.

lich lange zwecklos streiten. Weitere Untersuchungen hierhergehöriger Körper werden unparteiische Urteile abgeben. Wenn Herr Retgers schreibt, dass ich den Zufall zwar anerkenne, ihn aber für „jeden besonderen Fall" ausschliesse, so ist das nur eine weitere falsche Darstellung meiner Erörterungen, wie z. B. ein Vergleich mit dieser Zeitschr. **14,** 530 ergiebt.

In sachlicher Beziehung ist es bedauerlich, dass Herr Retgers so vielfach Einwände erhoben hat, ohne sich vorher gründlich über die thatsächlichen Verhältnisse zu unterrichten. Da man im allgemeinen der Meinung ist, dass jedenfalls litterarische Angriffe nur auf Grund eingehender Sachkenntnisse gemacht werden, und besonders die der Mineralogie ferner stehenden Leser im Hinblick auf die grosse Sicherheit in den Darstellungen des Herrn Retgers auch eine entsprechende innere Haltbarkeit in seinen Erörterungen vermuten mussten, so war es angebracht, die Behauptungen des Genannten auf das richtige Mass zurückzuführen.

Das Urteil über sonstige, rein persönliche Anfeindungen des Herrn Retgers überlasse ich dem Leserkreise.

Hannover, Mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid. Eine Reaktion dritter Ordnung.

Von

Arthur A. Noyes.

Inhalt:

I. Einleitung. Zweck der Untersuchung.

Unter den zahlreichen Reaktionen, deren Geschwindigkeiten gemessen worden sind, ist bis jetzt keine aufgefunden worden, welche dem Massenwirkungsgesetz der dritten oder einer höheren Ordnung unterworfen ist. Und diese Thatsache ist deswegen merkwürdiger, weil bei vielen der untersuchten Reaktionen mehrere Molekeln in Wechselwirkung treten und es deshalb zu erwarten war, dass der Reaktionsverlauf durch eine Formel der entsprechend hohen Ordnung dargestellt werden konnte. Als Beispiele derartiger chemischer Umsetzungen führe ich die folgenden Oxydations- und Reduktionsvorgänge an:

$$6FeO + KClO_3 = 3Fe_2O_3 + KCl$$ [1]

$$HBrO_3 + 6HI = HBr + 3I_2 + 3H_2O$$ [2].

Der Verlauf der letzteren dieser Reaktionen lässt sich durch eine Formel irgend einer früheren Ordnung nicht darstellen. Obwohl derselbe theoretisch der siebenten Ordnung sein sollte, liegt er in der That zwischen einem der dritten und einem der vierten Ordnung.

Dagegen erwies sich die erste der obigen Reaktionen trotz ihrer verwickelten Natur als ein einfacher Vorgang der zweiten Ordnung, so dass der gewöhnliche Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes, wonach die Geschwindigkeit der Anzahl Äquivalente der reagierenden Körper proportional ist, dadurch eine Bestätigung erhält. Diese Thatsache ist aber

---

[1] Hood, Phil. Mag. (5) **6**, 371.

[2] Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 127.

sehr auffallend, denn die Bedeutung von Äquivalenten ist sowohl von dem thermodynamischen wie von dem kinetischen Standpunkt ganz unverständlich. Sie zeigt nur, dass das wahre Wesen solcher Reaktionen vollständig unbekannt ist.

Dieser bisherigen ungünstigen Resultate wegen sollte man aber das Suchen nach Reaktionen höherer Ordnung nicht aufgeben. Eine weitere Untersuchung von Vorgängen derselben Art bietet allerdings wenig Hoffnung. Man muss, wenn möglich, einen verschiedenartigen wählen. Es ist nun bemerkenswert, dass alle schon gemessenen Reaktionen in Gegenwart überschüssiger Säure stattfinden. Es fiel mir daher ein, dass eine in neutraler Lösung verlaufende Reaktion vielleicht zu einem anderen Ergebnisse führen könnte. Am geeignetsten schien diejenige zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid, welche in der folgenden Gleichung ausgedrückt wird:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

Denn diese Reaktion ist trimolekular, also in dieser Beziehung möglichst einfach, verläuft bei niedriger Temperatur mit einer bequemen Geschwindigkeit und lässt sich leicht analytisch verfolgen. Ich unternahm daher ihre Untersuchung.

Inzwischen, seit der Vollendung meiner Versuche, ist eine Abhandlung über denselben Gegenstand von Kahlenberg[1]) erschienen. Seine Versuche haben aber mit meinen wenig gemeinsam, denn er lenkt seine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf den Einfluss von Salzsäure auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Auf seinen merkwürdigen Schluss, dass die Reaktion eine der zweiten Ordnung ist, komme ich später zurück.

2. Experimentelle Ausführung.

Möglichst neutrale Lösungen von Eisenchlorid und Zinnchlorür wurden zunächst hergestellt und zwar in folgender Weise. Käufliches sublimiertes Eisenchlorid wurde in Wasser gelöst, Chlorgas kurze Zeit und dann ein Luftstrom längere Zeit durchgeleitet, und endlich die Lösung auf die gewünschte Verdünnung gebracht. Eine Bestimmung des Chlorgehalts der Lösung zeigte, dass die Menge desselben derjenigen des Eisens innerhalb eines halben Prozentes entsprach. Die Zinnlösung erhielt man durch Auflösen von frisch bereiteten Zinnchlorürkrystallen, welche man schon zweimal aus Wasser umkrystallisiert hatte. Bei der Verdünnung scheidet sich bekanntlich basisches Salz aus. Um dieses soweit als möglich zu vermeiden, wurde das Salz in ziemlich

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Society 16, 314.

konzentrierter Lösung aufbewahrt und erst im Augenblick der Ausführung der Geschwindigkeitsversuche verdünnt. Die Konzentration der Eisenlösung war 0·3-normal, diejenige der Zinnlösung fünfmal grösser. Eine Analyse der letzteren ergab, dass trotz der Ausscheidung einer beträchtlichen Menge des basischen Salzes der Äquivalentgehalt an Chlor denjenigen an Zinn nur um $2\frac{1}{2}$% übertraf. Beide Lösungen waren also praktisch neutral. Den Zutritt von Luft zu der Zinnlösung vermied man durch Verbindung der Flasche mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat.

Zur Titerstellung dieser zwei Lösungen und zur Verfolgung des Verlaufs der Reaktion diente eine $\frac{1}{10}$-normale Kaliumbichromatlösung. Das gebildete Ferrosalz wurde in bekannter Weise, nach Oxydation des noch vorhandenen Zinnchlorürs durch den Zusatz von Quecksilberchlorid, mit Hilfe von Kaliumferricyanid als Indikator titriert. Ein grosser praktischer Vorteil bei der Messung dieser Reaktion besteht eben darin, dass man sie augenblicklich durch Vermischen der Lösung mit einem Überschusse des Quecksilbersalzes aufhalten kann.

Als Versuchstemperatur wurde 25° gewählt. Vorläufige Experimente zeigten, dass bei dieser Temperatur die zweckmässigsten Konzentrationen zwischen $\frac{1}{40}$- und $\frac{1}{10}$-normal lagen. Bei stärkeren Lösungen war die Geschwindigkeit zu gross, bei schwächeren viel zu klein.

Es bleibt nur noch übrig, die Ausführungsweise der Versuche zu beschreiben. Diese ist wie folgt. Eine trockene 500 resp. 800 ccm-Flasche wird mittels Pipetten von verschiedenem Gehalt mit der Eisenlösung und der geeigneten Menge ausgekochten Wassers beschickt. Man verdrängt die Luft über der Lösung durch Kohlensäure und stellt die Flasche in ein Wasserbad von 25°.

Nach einer genügenden Frist lässt man die Zinnlösung (5, 10 oder 20 ccm) aus einer schnelllaufenden Pipette hineinfliessen, notiert dabei die Zeit und schüttelt sofort heftig um. Von Zeit zu Zeit pipettiert man Portionen heraus, lässt sie in überschüssige Quecksilberlösung auslaufen und notiert den Augenblick des Vermischens. Man titriert kurz nachher wie oben beschrieben. Das ursprüngliche Volum des Reaktionsgemisches betrug gewöhnlich 300 ccm, zuweilen aber 600 ccm. Die titrierten Portionen bestanden je nach der Konzentration der betreffenden Lösung aus 25, 50 oder 100 ccm.

3. Theorie und Formeln.

Wenn nur die Anzahl der reagierenden Substanzen den Verlauf der Reaktion bestimmt, so wird er in diesem Falle durch folgende

Differentialgleichung ausgedrückt sein:

$$\frac{dx}{dt} = c_2 (A - x)(B - x).$$

Ist es dagegen die Anzahl der reagierenden Molekeln, welche man betrachten muss, dann erhält man die folgende:

$$\frac{dx}{dt} = c_3 (A - x)(B - x)^2.$$

In beiden Formeln stellt A die ursprüngliche Menge des Zinnchlorürs, B die des Eisenchlorids und x die umgesetzte Menge dar, alle in Äquivalenten ausgedrückt. c_2 und c_3 sind die Reaktionskonstanten.

Die Integration dieser Gleichungen führt auf die folgenden Resultate:

$$c_2 = \frac{1}{(A-B)t} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} \tag{1}$$

und:
$$c_3 = \frac{1}{(A-B)^2 t}\left(\frac{(A-B)x}{B(B-x)} + \ln \frac{A(B-x)}{B(A-x)}\right), \tag{2}$$

oder für den Fall, wo $A = B$:

$$c_2 = \frac{x}{At(A-x)} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A}\right) \tag{3}$$

und:
$$c_3 = \frac{x(2A-x)}{2A^2 t(A-x)^2} = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(A-x)^2} - \frac{1}{A^2}\right). \tag{4}$$

Die zweite Form der zwei letzten Gleichungen ist für numerische Berechnungen viel bequemer. Werte, nach Gleichung (1) resp. (3) berechnet, werden diese Abhandlung hindurch als Konstanten zweiter Ordnung bezeichnet, diejenigen nach Gleichung (2) resp. (4) als solche dritter Ordnung. Es ist zu bemerken, dass sie die wahren Reaktionskonstanten sind, dass sie also von der Konzentration unabhängig sein sollen.

4. Zusammenstellung der Versuche in neutraler Lösung.

Ich will zunächst alle die experimentellen Resultate in neutraler Lösung zusammenstellen und sie nachher einzeln erörtern. Die gegebenen Zahlen sind zuweilen Mittelwerte aus unabhängigen Versuchen. In den meisten Fällen aber wurden bei den Duplikatversuchen verschiedene Zeiten gewählt, und diese unabhängigen Reihen sind der Kürze und Übersichtlichkeit wegen in einer einzigen Tabelle vereinigt worden.

---

[1]) Die Integration der Differentialgleichungen für Reaktionen dritter Ordnung hat Fuhrmann schon ausgeführt: Diese Zeitschr. 4, 91.

Die Tabellen brauchen kaum weiterer Erklärung. Über jeder ist die anfängliche Konzentration der vorhandenen Substanzen angegeben. Die Zeit t ist in Minuten ausgedrückt. Die x- und $A-x$-Werte beziehen sich auf die Anzahl Äquivalente (im Oxydationssinne) pro Liter. Unter C_2 und C_3 befinden sich respektive die berechneten Konstanten der zweiten und dritten Ordnung. Eine sechste mit C_3^* bezeichnete Spalte ist häufig beigefügt; diese enthält die Werte der letzteren Konstante nicht vom Anfang der Reaktion, sondern von der Zeit der ersten Messung berechnet, um die „anfängliche Störung" zu eliminieren.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3^*
Tabelle 1. 0·1 norm. $SnCl_2$. 0·1-norm. $FeCl_3$.					
3/4	0·0359	0·0641	7·5	96	
1	0·0419	0·0581	7·2	98	
1 1/2	0·0510	0·0490	6·9	106	
2 1/2	0·0618	0·0382	6·5	117	
4	0·0700	0·0300	5·8	127	
6 1/2	0·0770	0·0230	5·2	138	
20	0·0866	0·0134	3·2	138	
Tabelle 2. 0·0625-norm. $SnCl_2$. 0·0625-norm. $FeCl_3$.					
1	0·01434	0·04816	4·8	88	
1 3/4	0·01998	0·04252	4·3	85	
3	0·02586	0·03664	3·8	81	
4 1/2	0·03076	0·03174	3·4	82	
7	0·03612	0·02638	3·1	84	
11	0·04102	0·02148	2·8	87	
17	0·04502	0·01748	2·4	89	
25	0·04792	0·01458	2·1	89	
40	0·05058	0·01192	1·7	85	
Tabelle 3. 0·05-norm. $SnCl_2$. 0·05-norm. $FeCl_3$.					
1	0·00944	0·04056	4·6	104	—
1 1/2	0·01191	0·03809	4·2	96	82
2	0·01365	0·03635	3·8	89	75
3	0·01681	0·03319	3·4	85	75
4	0·01882	0·03118	3·0	79	70
5	0·02073	0·02927	2·8	77	70
7	0·02366	0·02634	2·6	74	69
10	0·02693	0·02307	2·3	74	71
16	0·03091	0·01909	2·0	73	71
25	0·03402	0·01598	1·7	70	69
40	0·03708	0·01292	1·4	70	69
60	0·03915	0·01085	1·2	67	67

Tabelle 4.

0·025-norm. $SnCl_2$. 0·025-norm. $FeCl_3$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3^*
2	0·00450	0·02050	4·4	195	—
4	0·00637	0·01863	3·4	160	126
5	0·00692	0·01808	3·1	146	113
6	0·00755	0·01745	2·9	141	113
10	0·00929	0·01571	2·4	123	105
$12\frac{1}{2}$	0·00991	0·01509	2·1	112	96
15	0·01084	0·01416	2·0	113	100
22	0·01210	0·01290	1·7	100	91
26	0·01272	0·01228	1·6	97	89
30	0·01338	0·01162	1·5	97	90
43	0·01483	0·01017	1·4	94	89
50	0·01538	0·00962	1·3	92	88
60	0·01627	0·00873	1·2	96	93
80	0·01732	0·00768	1·1	96	93
91	0·01788	0·00712	1·1	100	96

Tabelle 5.

0·025 -norm. $SnCl_2$. 0·025 -norm. $FeCl_3$.
0·0125-norm. $SnCl_4$. 0·0125-norm. $FeCl_2$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3^*
3	0·00319	0·02181	1·9	84	
6	0·00538	0·01962	1·8	83	
11	0·00800	0·01700	1·7	85	
18	0·01040	0·01460	1·6	86	
30	0·01298	0·01202	1·4	89	
45	0·01483	0·01017	1·3	90	

Tabelle 6.

0·025-norm. $SnCl_2$. 0·025-norm. $FeCl_3$.
0·025-norm. $SnCl_4$. 0·025-norm. $FeCl_2$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3^*
$2\frac{1}{2}$	0·00351	0·02149	2·6	113	
3	0·00388	0·02112	2·5	107	
6	0·00663	0·01837	2·4	114	
11	0·00946	0·01554	2·2	116	
15	0·01106	0·01394	2·1	118	
18	0·01187	0·01313	2·0	117	
30	0·01440	0·01060	1·8	122	
60	0·01716	0·00784	1·5	122	

Tabelle 7.

0·1-norm. $SnCl_2$. 0·05-norm. $FeCl_3$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3^*
1	0·01582	0·08418	4·2	102	
2	0·02314	0·07686	3·6	101	
3	0·02870	0·07130	3·4	111	
5	0·03602	0·06398	3·3	140	
$5\frac{1}{2}$	0·03672	0·06328	3·2	138	
9	0·04277	0·05723	3·1	202	

Tabelle 8.

0·05-norm. $SnCl_2$. 0·1-norm. $FeCl_3$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3*
1	0·02306	0·02694	7·1	83	
2	0·03110	0·01890	6·0	75	
3	0·03538	0·01462	5·3	69	
5	0·03984	0·01016	4·3	60	
8	0·04282	0·00718	3·5	50	

Tabelle 9.

0·05-norm. $SnCl_2$. 0·025-norm. $FeCl_3$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3*
1	0·00434	0·04566	4·0	176	—
2	0·00621	0.04379	3·1	142	108
3	0·00767	0·04233	2·7	130	106
5	0·00978	0·04022	2·2	116	102
8	0·01177	0·03823	1·8	104	94
10	0·01264	0·03736	1·7	98	89
13	0·01431	0·03569	1·6	102	95
20	0·01638	0·03362	1·3	99	94
26	0·01786	0·03214	1·2	104	101
30	0·01877	0·03123	1·2	112	109
43	0·02054	0·02946	1·1	127	126

Tabelle 10.

0·025-norm. $SnCl_2$. 0·05-norm. $FeCl_3$.

t	x	$A-x$	C_2	C_3	C_3*
1	0·00625	0·01875	6·2	132	—
2	0·00878	0·01622	4·8	106	80
3	0·01059	0·01441	4·2	95	76
5	0·01296	0·01204	3·4	82	69
7	0·01453	0·01047	3·0	74	64
8	0·01535	0·00965	2·9	73	64
14	0·01768	0·00732	2·3	59	54
20	0·01932	0·00568	2·0	54	50
25	0·02016	0·00484	1·8	50	47

5. Diskussion der Versuche in neutraler Lösung.

Die oben zusammengestellten Resultate sollen jetzt diskutiert werden. Die erste Tabelle enthält die Versuche mit den konzentriertesten Lösungen. Die Geschwindigkeit der Reaktion war dabei so gross, dass die vorhandenen Substanzen sich schon in anderthalb Minute zur Hälfte umgesetzt hatten. Die berechneten Konstanten der zweiten Ordnung nehmen mit dem Fortschritt der Reaktion sehr schnell ab, diejenigen der dritten Ordnung dagegen nicht unbedeutend, wenn auch verhältnismässig viel weniger, zu. Die Variationen auf den kleinsten Wert der Konstanten bezogen, betragen 135% in dem ersten Falle und 44 in dem zweiten. Der Gang der Reaktion entspricht also am nächsten dem-

jenigen einer der dritten Ordnung, weicht aber davon in dem Sinne einer Reaktion der zweiten Ordnung etwas ab.

Die Tabellen 2 und 3 stellen die Ergebnisse mit Lösungen mittlerer Konzentration dar. Wie in der ersten Tabelle nehmen die C_2-Werte um erhebliche Beträge stetig ab. Die C_3- resp. C_3*-Werte bleiben aber während des ganzen Verlaufs der Reaktion fast unverändert. Die chemische Umsetzung folgt also in diesen Fällen in befriedigender Weise dem Gesetze der dritten Ordnung.

Bei den in Tabelle 4 enthaltenen Versuchen mit den verdünntesten Lösungen ist wiederum die Konstanz des Ausdrucks der dritten Ordnung nicht vollständig, indem die Werte am Anfang zu gross sind und nachher schnell abnehmen. Nachdem die Reaktion sich etwa zum dritten Teil vollzogen hat, erhält man jedoch von da an eine ziemlich gute Konstante.

Diese nur bei dem ersten Teil der Reaktion vorkommenden Abweichungen liessen es vermuten, dass ein regelmässigerer Verlauf erreicht werden könnte, wenn man von vornherein eine Menge der Umsetzungsprodukte hinzusetzte. Die in Tabellen 5 und 6 angeführten Versuchsreihen zeigen, dass dieses in der That der Fall ist, indem sehr befriedigende Konstanten der dritten Ordnung während des ganzen Verlaufs der Reaktion erhalten werden.

Es wird wohl niemand zögern, aus den Konstanten dieser sechs Reihen den Schluss zu ziehen, dass die vorliegende Reaktion prinzipiell eine der dritten Ordnung ist. Wir werden jetzt sehen, dass eine Betrachtung der übrigen Versuche und eine Vergleichung sämtlicher Reihen untereinander weitere Bestätigung dieser Folgerung liefern.

Bei allen schon besprochenen Versuchsreihen waren das Zinnchlorür und das Eisenchlorid in äquivalenten Mengen vorhanden. Bei den vier folgenden Reihen ist dieses nicht mehr der Fall, sondern eine der zwei Substanzen ist am Anfang in zweifacher Menge zugegen. Die Berechnung der Konstanten musste daher nach Formeln (1) und (2) geschehen. Keine der so erhaltenen Konstanten kann als befriedigend bezeichnet werden. Alles, was man für diejenigen der dritten Ordnung sagen kann, ist, dass sie viel weniger veränderlich als die der zweiten Ordnung sind. Die Konstanten dieser Versuche tragen also nichts bestimmtes zur Entscheidung der Frage nach der Ordnung der Reaktion bei.

Wohl aber gewähren diese Versuche auf eine andere Weise ein schlagendes Argument zu gunsten des aus den vorherigen Reihen gezogenen Schlusses.

Wenn nämlich die Reaktion eine der zweiten Ordnung ist, d. h., wenn ihr Verlauf nur durch die Anzahl der reagierenden Substanzen, nicht durch deren Molekularzustand bestimmt wird, wird die Geschwindigkeit die gleiche sein, ob das Reaktionsgemisch zwei Äquivalente Eisen auf ein Äquivalent Zinn oder das Umgekehrte enthält. Dagegen, wenn die Reaktion eine der dritten Ordnung ist, d. h. wenn die Anzahl der reagierenden Molekeln das wesentliche ist, wird die Geschwindigkeit viel grösser sein in der Gegenwart eines Überschusses von Eisen, als in der eines gleichen Überschusses von Zinn. Man braucht nur die x-Werte in Tabellen 7 und 8 resp. in 9 und 10 zu vergleichen, um sich von der Übereinstimmung der Thatsachen mit der letzteren dieser Annahmen zu überzeugen. Zum Beispiele ist die in der ersten Minute umgesetzte Menge etwa anderthalb mal so gross in Tabelle 8 bei dem Überschusse von Eisen, als in Tabelle 7 bei dem Überschusse von Zinn. Dieses halte ich für einen entscheidenden Beweis des Einflusses der an der Reaktion beteiligten Molekelzahl.

Es sind noch die Werte der Konstanten bei den unabhängigen Versuchsreihen zu betrachten, denn dieses ist unzweifelhaft das zuverlässigste Mittel, um die Ordnung einer Reaktion festzustellen [1]). Der Vergleich wird freilich durch die Veränderlichkeit der Werte innerhalb ein und derselben Reihe etwas erschwert. Allein die allgemeinen Beziehungen werden sich entdecken lassen, wenn man die Konstanten bei einer bestimmten Stufe der Reaktion vergleicht. Die folgende Tabelle enthält die Werte der Ausdrücke sowohl der zweiten wie der dritten Ordnung für den Fall, dass die Umsetzung zur Hälfte stattgefunden hat. Die Zahlen entsprechen daher der mittleren Geschwindigkeit der Reaktion während ihrer ersten Hälfte.

Zusammenstellung der Konstanten.

Anfängl. Konzentration des $SnCl_2$	Anfängl. Konzentration des $FeCl_3$	Konstante zweiter Ordnung	Konstante dritter Ordnung
0·10	0·10	6·9	105
0·0625	0·0625	3·4	82
0·05	0·05	2·5	74
0·025	0·025	1·6	98
0·10	0·05	3·5	104
0·05	0·10	6·8	81
0·05	0·025	1·7	99
0·025	0·05	3·6	85

[1]) Vergl. van't Hoff, Études de dynamique chimique S. 88.

Die Konstanten der zweiten Ordnung in dieser Tabelle verändern sich um 330%, die der dritten Ordnung nur um 42%. Wie man aus den vier ersten Reihen ersieht, bedingt die Verdünnung eine viel grössere Verminderung der Geschwindigkeit, als bei einer Reaktion der zweiten Ordnung der Fall wäre. Die Verminderung entspricht in der That sehr nahe dem Gesetze einer Reaktion der dritten Ordnung. Die vier letzten Reihen der Tabelle sind ein anderer, und zwar quantitativer Ausdruck des schon besprochenen relativen Einflusses eines Überschusses der zwei reagierenden Substanzen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass die Konstanten dritter Ordnung dieser Reihen nicht nur unter sich, sondern auch mit denen der vier ersten Reihen annähernd übereinstimmen.

Durch alle diese Thatsachen ist es vollkommen festgestellt, dass die Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid in allen wesentlichen Beziehungen eine Reaktion der dritten Ordnung ist. Damit ist die theoretische Vorhersagung des Einflusses der an der Reaktion beteiligten Molekelzahl in diesem Falle zum ersten Mal erfüllt gefunden. Warum dieses Prinzip in allen Fällen nicht zutrifft, ist eine sehr wichtige Frage für weitere Untersuchung.

6. Zusammenstellung der Versuche in Gegenwart von Salzsäure.

Da die schon beschriebenen Versuche von denen früherer Forscher darin verschieden sind, dass sie in neutraler Lösung gemacht wurden, und da der Abstand in dem Ergebnisse nicht unwahrscheinlich eben davon herzurühren schien, so war das Studium des Einflusses von Säure auf diese Reaktion von besonderem Interesse. Die Versuche in dieser Richtung sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

t	x	$A-x$	C_2	C_3
Tabelle 11.				
0·025-norm. $SnCl_2$.		0·025-norm. $FeCl_3$.	0·025-norm. HCl.	
6	0·00398	0·02102	1·26	55
15	0·00773	0·01727	1·19	58
30	0·01149	0·01351	1·13	65
76	0·01632	0·00868	0·99	77
Tabelle 12.				
0·025-norm. $SnCl_2$.		0·025-norm. $FeCl_3$.	0·05-norm. HCl.	
6	0·00514	0·01986	1·72	78
10	0·00747	0·01753	1·70	83
15	0·00964	0·01536	1·67	88
30	0·01344	0·01156	1·55	98
75	0·01764	0·00736	1·28	112

Tabelle 13.

0·025-norm. $SnCl_2$. 0·025-norm. $FeCl_3$. 0·1-norm. HCl.

t	x	$A-x$	C_2	C_3
3	0·00452	0·02048	2·94	131
6	0·00770	0·01730	2·97	145
10	0·01055	0·01445	2·92	159
15	0·01298	0·01202	2·88	177
30	0·01668	0·00832	2·67	214

Tabelle 14.

0·025-norm. $SnCl_2$. 0·05-norm. $FeCl_3$. 0·1-norm. HCl.

t	x	$A-x$	C_2	C_3
2	0·00948	0·01552	5·33	120
3	0·01226	0·01274	5·24	123
4	0·01428	0·01072	5·11	124
5	0·01577	0·00923	4·94	124
7	0·01810	0·00690	4·79	127

Tabelle 15.

0·05-norm. $SnCl_2$. 0·025-norm. $FeCl_3$. 0·1-norm. HCl.

t	x	$A-x$	C_2	C_3
2	0·00745	0·04255	3·85	186
3	0·01006	0·03994	3·87	204
4	0·01223	0·03777	3.91	227
5	0·01390	0·03610	3·89	245
7	0·01655	0·03345	3·90	291

7. Diskussion der Versuche in saurer Lösung.

Die Versuche der Tabellen 4, 11, 12 und 13 beziehen sich alle auf eine gleiche Konzentration der zwei reagierenden Substanzen, aber auf verschiedene Quantitäten der Säure. Eine Vergleichung der umgesetzten Mengen miteinander in den vier Fällen ergiebt also den Einfluss der Säure auf den Verlauf der Reaktion. Bei den Versuchen der Tab. 11 und 12, wobei nur die äquivalente resp. zweifache Menge Salzsäure zugegen war, bestand dieser Einfluss in einer bedeutenden Verzögerung der Reaktion in ihrem ersten Teil und einer Beschleunigung derselben in ihren späteren Stufen. In Tabelle 13 bei der Gegenwart der vierfachen Menge Säure ist die Erscheinung wesentlich dieselbe, nur tritt die Beschleunigung viel früher ein und ist von grösserem Betrag. Die Säure verändert daher nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch ihren allgemeinen Gang. Dieses erhellt noch deutlicher aus einer Betrachtung der Werte der Konstanten. Wie vorher erwähnt, ergab sich, wenn keine Säure anwesend war, eine leidlich gute Konstante der dritten Ordnung. Mit zunehmenden Mengen Säure wird aber diese immer schlechter und diejenige der zweiten Ordnung immer

besser, bis endlich bei der grössten Konzentration der Salzsäure die Reaktion sich scheinbar vollständig in eine der zweiten Ordnung umwandelt. Die betreffende Konstante lässt jedenfalls nichts zu wünschen übrig, die C_3-Werte dagegen nehmen während der Reaktion um 63 Prozent zu.

In Tabellen 14 und 15 sind noch zwei Versuchsreihen angeführt, wobei die gleiche Säuremenge wie in Tabelle 13, ein Überschuss aber entweder von Eisenchlorid oder Zinnchlorür angewandt wurde. Die letztere Reihe mit Zinnüberschuss ist wiederum ein vortreffliches Beispiel einer Reaktion zweiter Ordnung. Diejenige mit Eisenüberschuss ist aus Rechnungsgründen zur Entscheidung der Frage nach der Ordnung der Reaktion wenig geeignet, indem beide Konstanten nur wenig veränderlich sind. Die Menge Salzsäure scheint jedoch in diesem Falle nicht genügend zu sein, um den naturellen Einfluss der grösseren Menge von Eisenchlorid ganz zu überwinden. Dass die trimolekulare Natur der Reaktion selbst in der Gegenwart dieser Menge Säure nicht vollständig verschwindet, wird auch dadurch bewiesen, dass der Überschuss von Eisenchlorid eine grössere Beschleunigung der Reaktion bedingt als der gleiche von Zinnchlorür.

Wenn diese Thatsache auch zeigt, dass die Salzsäure bei der fraglichen Konzentration jedenfalls eine vollkommene Umgestaltung der Reaktion in eine der zweiten Ordnung nicht zu bewirken vermag, so ist es nichtsdestoweniger unzweifelhaft, dass sie einen sehr bedeutenden Einfluss in dieser Richtung ausübt, in der That einen so grossen Einfluss, dass man bloss aus einer Untersuchung in saurer Lösung kaum vermuten würde, dass die Reaktion etwas mit einer der dritten Ordnung zu thun hätte.

Meine Versuche, selbst eine mögliche Erklärung dieses merkwürdigen Einflusses aufzufinden, sind erfolglos geblieben. Doch wird eine kurze Erörterung der Frage nicht ohne Wert sein. Nach unserer gegenwärtigen Kenntnis besteht der fragliche Vorgang einfach in einem Austausch der elektrischen Ladungen der Zinn- und Eisenionen. Die Reaktion ist nämlich der elektrolytischen Dissociationstheorie gemäss zu schreiben:

$$2\overset{\text{III}}{Fe} + 6\overset{\text{I}}{Cl} + \overset{\text{II}}{Sn} + 2\overset{\text{I}}{Cl} = 2\overset{\text{II}}{Fe} + 4\overset{\text{I}}{Cl} + \overset{\text{IV}}{Sn} + 4\overset{\text{I}}{Cl},$$

oder einfacher beim Fortlassen der unveränderlichen Chlorionen [1]):

[1]) Auf die bekannte nachherfolgende Zersetzung des Wassers durch das vierwertige Zinnion braucht man in diesem Zusammenhang nicht Rücksicht zu nehmen.

$$2\overset{III}{Fe} + \overset{II}{Sn} = 2\overset{II}{Fe} + \overset{IV}{Sn}.$$

Damit nun die Umsetzung stattfinde, ist es von dem kinetischen Standpunkte offenbar erforderlich, dass zwei Eisenionen und ein Zinnion gleichzeitig zusammentreffen resp. in eine bestimmte Nähe zu einander kommen, und daraus folgt eben, dass die Reaktion in neutraler Lösung eine der dritten Ordnung ist. Die Frage ist nun, wie kann die Säure diese Verhältnisse ändern. So viel ich einsehe, sind bloss zwei Wirkungen denkbar. Die erste wäre eine Veränderung des molekularen Zustandes der reagierenden Körper, die zweite eine Beteiligung der Säure selbst an der Reaktion.

Betrachten wir zunächst die erste Annahme. Wenn die Säure eine Association der Eisenionen zu Fe_2-Komplexen bedingte, wäre es natürlich zu erwarten, dass die Reaktion dem Gesetze der zweiten Ordnung folgen würde, und der Einfluss der Säure wäre erklärt. Diese Annahme lässt sich nun durch anderweitige Versuche prüfen, zum Beispiel nach der Gefrierpunktsmethode der Molekulargewichtsbestimmung. Versuche in dieser Richtung haben Herr Dr. H. M. Goodwin und ich gemeinsam ausgeführt. Die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gehalt der Lösung pro Liter	Beobachteter Gefrierpunkt	Berechneter Gefrierpunkt
0·15 Mol $FeCl_3$	— 0·928°	—
0·15 Mol HCl	— 0·545	—
0·15 Mol $FeCl_3$ und 0·15 Mol HCl	— 1·475	— 1·473°
0·075 Mol $FeCl_3$	— 0·485	—
0·075 Mol HCl	— 0·282	—
0·075 Mol $FeCl_3$ und 0·075 Mol HCl	— 0·726	— 0·767

Die berechneten Gefrierpunkte sind einfach die Summen der Gefrierpunkte der Komponenten des Gemisches. Der berechnete Wert ist bei der stärkeren Lösung mit dem beobachteten vollkommen identisch. Eine Beeinflussung des Molekularzustandes des Eisenchlorids durch die Salzsäure findet also hier nicht statt, denn die angenommene Association entspräche einer Änderung von etwa 0·12°. Die Versuche in der schwächeren Lösung sind allerdings weniger unzweideutig, denn der berechnete und der beobachtete Wert differieren um den zwar kleinen Betrag von 0·04°[1]), allein die mögliche Association würde einen Unterschied von nur 0·06° bedingen. Da es aber unmöglich ist, dass die Association in der verdünnten Lösung grösser als diejenige in der kon-

[1]) Die Versuchsfehler betrugen höchstens 0·01°.

zentrierteren sei, so muss dieser Effekt auf eine andere Ursache, wahrscheinlich auf einen Rückgang der Hydrolyse[1]) des Salzes, zurückgeführt werden.

Ebensowenig zulässig erweist sich nun auch die zweite vorgeschlagene Erklärung bezüglich der Beteiligung der Säure an der Reaktion. Man kann sich leicht eine Vorstellung über eine mögliche Art dieser Beteiligung machen, indem man z. B. annimmt, dass ein Wasserstoffion gleichzeitig mit einem Eisenion seine Ladung an ein zweiwertiges Zinnion abgiebt und sich gleich nachher auf Kosten eines zweiten Eisenions ladet. Und ein derartiger Vorgang wäre theoretisch von der zweiten Ordnung. Allein die Thatsachen lassen sich durch irgend eine Beteiligungshypothese nicht erklären. Denn es wäre offenbar eine Folge davon, dass die durch die Säure verursachte Umsetzung sich mit der normalen Umsetzung in neutraler Lösung kombiniere, d. h., die Säure würde nicht den ursprünglichen Verlauf beeinflussen, sondern ihre Wirkung würde nur dazu addiert werden. Darnach muss erstens die Säure eine Beschleunigung der Reaktion hervorbringen, und zweitens müssen die Konstanten noch das Vorhandensein des jedenfalls nebenbei stattfindenden Vorganges der dritten Ordnung aufweisen. In der That ist keine dieser zwei Folgen der Hypothese erfüllt, denn, wie vorher betont, bewirkt die Säure eine Verzögerung der Reaktion in ihrem ersten Teil und die erhaltenen Konstanten sind einfach diejenigen der zweiten Ordnung.

Eine kinetische Erklärung des Phänomens scheint daher unmöglich.

8. Die Folgerung von Herrn Kahlenberg.

Wie oben erwähnt ist die Geschwindigkeit dieser selben Reaktion neulich von Kahlenberg gemessen worden. Durch die aus der Dampfdichte deduzierte Formel des Eisenchlorids irregeleitet, erwartete er eine Reaktion der zweiten Ordnung zu finden, und schliesst aus seinen Versuchen, dass sie in der That eine derartige ist. Er sagt nämlich: „die oben gegebenen Resultate genügen, um zu zeigen, dass die Reaktion dem Guldberg-Waageschen Gesetz (der zweiten Ordnung) ziemlich gut folgt.“ Trotzdem die betreffenden Konstanten stark und stetig veränderlich sind, versucht er nicht das Gesetz der dritten Ordnung anzuwenden.

---

[1]) Über den Betrag der Hydrolyse ist leider in diesem Falle nichts bestimmtes bekannt. Die Abweichungen in dem Reaktionsverlauf rühren vielleicht teilweise von dieser Erscheinung her.

Um nun zu zeigen, wie wenig berechtigt sein Schluss ist, führe ich seine eigene Versuchsreihe in neutraler Lösung an. Die Konstanten der dritten Ordnung habe ich berechnet und in einer besonderen Kolumne nebengestellt. Die Quantitäten sind in willkürlichen Einheiten, den gebrauchten ccm Bichromatlösung, ausgedrückt.

Tabelle 16.

$SnCl_2$: 11·03. $FeCl_3$: 11·03.

t	x	$C_2 \times 10^4$	$C_3 \times 10^6$
10	0·93	92	79
20	1·58	84	75
40	2·43	71	66
60	2·93	60	58
80	3·43	56	57
100	3·96	56	59
120	4·33	54	59
140	4·73	54	61
190	5·23	48	57
250	6·00	48	63
320	6·33	42	58

Die C_2-Werte ändern sich stetig während des Verlaufs der Reaktion und zwar um einen Gesamtbetrag von 120 Prozent, die C_3-Werte dagegen variieren ausser bei den zwei ersten Messungen nur innerhalb der Versuchsfehler und liefern eine weitere Bestätigung der aus meinen eigenen Versuchen gezogenen Folgerung bezüglich der Ordnung der Reaktion.

Die übrigen Versuche von Herrn Kahlenberg sind in Gegenwart verschiedener Mengen Salzsäure ausgeführt. Bei keinem derselben sind die Konstanten zweiter Ordnung befriedigend. Sie sind allerdings weniger veränderlich als die eben besprochenen, und ich habe mich bei einer Reihe durch Rechnung überzeugt, dass der thatsächliche Verlauf zwischen einem der zweiten und einem der dritten Ordnung liegt.

9. Schluss.

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung lassen sich folgenderweise zusammenfassen.

Erstens. Die Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid in neutraler Lösung, obgleich durch gewisse störende Einflüsse affiziert, ist unzweideutig eine Reaktion der dritten Ordnung. Ein dreifacher Beweis dieses Satzes ist gegeben worden. Dieser besteht erstens darin, dass die berechneten Konstanten dritter Ordnung innerhalb einiger der Versuchsreihen thatsächlich fast unveränderlich sind und bei allen übrigen

Reihen viel weniger veränderlich sind als die Konstanten irgend einer anderen Ordnung. Übrigens liessen sich die am Anfang der Umsetzung zuweilen vorkommenden Unregelmässigkeiten durch den vorherigen Zusatz von gewissen Mengen der Reaktionsprodukte vollständig beseitigen. Ein zweiter Beweis liegt darin, dass ein bestimmter Überschuss von Eisenchlorid eine viel grössere Beschleunigung der Reaktion verursacht, als ein äquivalenter von Zinnchlorür, und endlich eine dritte entscheidende Bestätigung folgte aus dem Vergleiche der Konstanten der verschiedenen Versuchsreihen, wobei es sich ergab, dass diejenigen der dritten Ordnung von der Konzentration nur wenig abhängig waren. In diesem Falle also ist zum ersten Mal bei einer trimolekularen Reaktion der kinetischen und thermodynamischen Theorie der chemischen Massenwirkung Genüge geleistet worden.

Zweitens. Der Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure bewirkt eine teilweise Umwandlung des Reaktionsverlaufs von einem der dritten in einen der zweiten Ordnung. Diese Umwandlung ist nicht in allen Beziehungen vollständig, denn wenn die betreffenden Konstanten der einzelnen Reihen auch kaum etwas zu wünschen übrig lassen, so ist doch der grössere Einfluss eines Überschusses von Eisenchlorid noch vorhanden, und die Konstanten verschiedener Versuchsreihen stimmen miteinander nicht überein. Dass die Säure in dem erwähnten Sinne wirkt, ist aber unzweifelhaft.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, Jan. 1895.

Berichtigung.

Von

Fred. J. Smale.

Herr Prof. Nernst hat mich freundlichst aufmerksam gemacht, dass bei der Entwickelung der allgemeinen Gleichung für die elektromotorische Kraft der Gasketten, die ich in einer neuerschienenen Arbeit, „Studien über Gasketten" mitgeteilt habe[1]), ein wichtiger Fehler vorhanden ist. Wir können bekanntlich die gesamte elektromotorische Kraft der Gasketten in zwei Komponenten auslösen: die Potentialsprünge auf den einzelnen Elektroden. Auf der Wasserstoffelektrode formulieren wir die elektromotorische Kraft nach der Gleichung:

$$\pi_1 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt},$$

wo P_1 und p_1 die elektrolytische Lösungstension resp. den osmotischen Druck des Wasserstoffs darstellen. Da aber die elektrolytische Lösungstension des Sauerstoffs resp. Chlors, Broms und Jods ein negatives Zeichen hat, lautet die Gleichung:

$$\pi_2 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{p_2}{P_2} \text{ Volt},$$

oder die elektromotorische Kraft solcher Systeme wie H | Elektrolyt | O, Cl, Br, I, giebt die Gleichung:

$$\pi - \pi_2 = \pi_0 = 0{\cdot}0002\, T \log \left(\frac{P_1}{p_1} - \frac{p_2}{P_2} \right)$$

oder

$$\pi_0 = 0{\cdot}0002\, T \log \left(\frac{P_1}{p_1} + \frac{P_2}{p_2} \right) \text{ Volt}.$$

Was die Glieder in den Klammern betrifft, so sind P_1 und P_2, die Werte der elektrolytischen Lösungstensionen, von der Natur und Konzentration der Elektrolyte ganz unabhängig, daher konstant; p_1 und p_2 aber, die Werte der osmotischen Drucke, obgleich für ungefähr gleich dissociierte Lösungen praktisch konstant, ändern sich mit der Konzentration. Die elektromotorische Kraft der Gasketten wird deshalb von der Konzentration der Elektrolyte abhängig.

Die Konstanz der elektromotorischen Kraft der H-O-Gaskette ist scheinbar in direktem Widerspruch zu dem obigen theoretischen Schluss

[1]) Diese Zeitschr. (4) **14**, 577.

findet aber ihre Erklärung in der Thatsache, dass nach dem Massenwirkungsgesetz die aktive Masse der dissociierten Bestandteile einer Lösung konstant bleibt, oder in unserem Falle, da das Produkt von *H*- und *OH*-Ionen konstant bleiben muss, muss mit zunehmender Verdünnung und daher mit geringerer vorhandener Anzahl *H*-Ionen die Anzahl *OH*-Ionen sich vermehren. Ein Blick auf die Tabellen (S. 594) zeigt, dass mit zunehmender Verdünnung die elektromotorische Kraft der Wasserstoffelektrode zunimmt, diejenige aber der Sauerstoffelektrode in etwa gleichem Werte abnimmt.

Diese Konstanz der elektromotorischen Kraft ist aber nur eine annähernde, keine absolute. Denn die freie Energie, die bei Vermischung zweier konzentrierter Lösungen des gleichen Lösungsmittels — aber von verschiedenem Gehalt — gewonnen wird, lässt sich nach der Gleichung

$$\varepsilon_0 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

formulieren, wo p_2 und p_1 die Konzentrationen der verdünnten resp. der konzentrierten Lösungen darstellen, und ist die Arbeit, die beim Übergang von einem Molekel der gelösten Substanz aus der konzentrierten Lösung in die verdünnte zu gewinnen ist[1]).

Demgemäss können wir den Unterschied der elektromotorischen Kräfte zweier Gasketten, in denen zwei verschiedene Konzentrationen derselben Elektrolyte vorhanden sind, nach der Gleichung

$$\pi_0 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{c_2}{c_1}$$

formulieren. Da aber zwischen den Grenzen unserer Messungen — 1-norm. bis 0·001-norm. — dieser Unterschied nur etwa 0·0005 Volt beträgt, können wir die elektromotorische Kraft der *H*-*O*-Gaskette als unabhängig von der Konzentration ansehen.

Dies ist nicht der Fall in einer *H*-*Cl*- resp. *Br*-I-Gaskette, denn hier nehmen die partiellen osmotischen Drucke des Wasserstoffs und Chlors mit zunehmender Verdünnung und in gleichem Werte ab. Deshalb nimmt die elektromotorische Kraft der *H*·*Cl*-Gaskette mit zunehmender Verdünnung zu. Die folgende Reihe von Messungen war durchgeführt, um dieses zu beweisen. Die Lösungen waren nur annähernd die angezeigten[2]). Die Kette war nach dem Schema *H* | *HCl* | *Cl* zusammengesetzt.

---

[1]) Nernst, Wied. Ann. **53**, 57. 1894.

[2]) Der Wert der elektromotorischen Kraft der *H* | $\overset{1{,}0\text{-n.}}{HCl}$ | *Cl*-Gaskette ist durch einen Druckfehler zu hoch angegeben. Als Mittelwert habe ich 1·341 Volt gefunden.

Konzentration	Gesamte elektromotor. Kraft	Elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Elektr.	Elektromotorische Kraft der Chlor-Elektrode
Normal	1·360	0·288	1·071
0·1-normal	1·472	0·343	1·129
0·01-normal	1·547	0·403	1·144
0·001-normal	1·621	0·456	1·175

Aus den obigen Messungen bemerken wir, dass der Wert der elektromotorischen Kraft des Chlors wie diejenige des Wasserstoffs mit zunehmender Verdünnung zunimmt. Dass diese Vermehrung nicht regelmässig nach der Formel

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}$$

erfolgt, — wo p_1 und p_2 die partiellen osmotischen Drucke der verschiedenen konzentrierten Lösungen bedeuten, — findet wahrscheinlich seine Erklärung in der früher angenommenen Vermutung einer sekundären Wirkung des Chlors auf das Wasser.

Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, dass der Schluss meiner Abhandlung (2) S. 620 lauten sollte: Die elektromotorische Kraft der *H-O*-Gaskette ist für diejenigen Elektrolyten, die annähernd gleich dissociiert sind, praktisch unabhängig von der Natur und Konzentration der Elektrolyte, und für Säuren, Basen und Salze zeigt sich dieselbe annähernd einer Konstante bei einem Wert von etwa 1·075 Volt; wenn wir aber statt des Sauerstoffs andere Gase, wie etwa Chlor, Brom oder Jod, verwenden, zeigt sich die elektromotorische Kraft von der Konzentration der Elektrolyte abhängig und nimmt in der Regel zu, was die Theorie auch verlangt.

Um schliesslich Missverständnissen zuvorzukommen, fühle ich mich verpflichtet, einen Irrtum, der bei der geschichtlichen Einleitung zu Teil II (Konzentrationsketten) meiner Abhandlung eingeschlichen ist, zu korrigieren. Die (S. 604) für die Berechnung der Kontaktelektrizität zwischen Elektrolyten mit zwei verschiedenen Ionen angegebene Formel von Nernst ist nur für solche Ketten wie $Hg \mid KCl \mid \overset{0.01}{KCl} \mid \overset{0.01}{HCl} \mid \overset{0.1}{HCl} \mid Hg$ anwendbar, daher ist sie keinesfalls für die nichtanalogen Systeme $H \mid \overset{0.1}{HCl} \mid \overset{0.01}{HAc} \mid H$ brauchbar [1]). Die letztere wird, wenigstens für ziemlich stark dissociierte Lösungen, von der Planckschen Formel völlig beherrscht [2]).

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 140. 1889.

[2]) Wied. Ann. **39**, 161. 1890.

Berichtigung.

Von

F. Swarts.

Ein Druckfehler hat sich in verschiedenen Gleichungen meiner Arbeit über elektrische Leitfähigkeitskurven [1]) eingeschlichen.

Überall, wo y vorkommt, hat man es als Faktor anstatt als Exponent gedruckt. Die Gleichung (1) S. 120 z. B. muss demnach so korrigiert werden:

$$\frac{A(A-r)\,ab^{y}}{x^{2}}=c.$$

Sämtliche Ausdrücke, ab^{y} u. s. w., wo y vorkommt, müssen dieselbe Korrektur erfahren.

Ein anderer Druckfehler befindet sich Seite 122. Die Formel $\frac{A(2-\sqrt{2})}{6-4\sqrt{2}}$ soll einfach werden $A(2-\sqrt{2})$. Durch einen Rechenfehler habe ich für $\frac{6-4\sqrt{2}}{\sqrt{2}-1}$ den Wert $^{2}/_{3}$, anstatt des richtigen Wertes 0·83, etwa $\frac{4}{5}$ gegeben. Die Gleichung $v=\frac{2}{3}c$ muss demnach $v=0{\cdot}83$ werden, und die Beziehung (4) wird also

$$a>\tfrac{5}{4}c;$$

demnach wird auch die Beziehung $c\leqq\frac{3}{2}$ in $c\leqq\frac{5}{4}$ umgeändert, oder $K\geqq 83$.

Dieser Rechenfehler, den ich leider etwas zu spät bemerkt habe, modifiziert keineswegs die Resultate meiner Arbeit. Es sind immer dieselben Säuren, für welche die Werte von K einer ganz konvexen Kurve entsprechen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 1.

Referate.

50. Über die Kondensation eines Gemisches zweier Gase von J. P. Kuenen (Comm. Lab. Phys. Leiden, Nr. 13. 1894). Der Verf. benutzt die Theorie von van der Waals (**5**, 133), um aus den allgemeinen, von Duhem (**15**, 332) gegebenen Formeln die speziellen abzuleiten, welche mit der Erfahrung verglichen werden können. Bei dieser Gelegenheit verbessert er einige Fehler des letzteren und erörtert Prioritätsfragen, die sich auf die von ihm gefundene Erscheinung der retrograden Kondensation beziehen. Die Abhandlung gestattet keinen kurzen Auszug. *W. O.*

---

51. Untersuchungen über die Temperatur des Dichtemaximums des Wassers von L. C. de Coppet (Ann. chim. phys. **3**, 246—268. 1894). Eine grosse Anzahl sehr sorgsamer Versuche nach der Methode der allmählichen Erkaltung oder Erwärmung unter Beobachtung der Temperatur der Schichten, deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, haben dem Verf. als Temperatur des Dichtemaximums 3·982 des Wasserstoffthermometers ergeben. Die Zahl stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der letzten Messungen, denn Scheel hat 3·960 und Kreitling 3·973. *W. O.*

---

52. Über die Temperatur des Dichtemaximums und die Gefriertemperatur von Lösungen des Rohrzuckers von L. C. de Coppet (Ann. chim. ph. **3**, 268—274. 1894). Es wurden beide Grössen sorgfältig bestimmt, um zu sehen, ob zwischen ihnen eine Proportionalität bestehe. Der Quotient der beiden Erniedrigungen (denn auch das Dichtemaximum liegt, wie bekannt, bei Lösungen an niedrigeren Temperaturen etwa proportional dem Gehalte) nahm zwischen 0·7 und 11 Prozent von 7·10 bis 8·1 zu, und der Verf. giebt eine auf der Annahme einer Polymerisation des Wassers beruhende Erläuterung, dass eine genaue Proportionalität in der That nicht zu erwarten sei. *W. O.*

---

53. Experimentaluntersuchungen über die gesättigten Lösungen. VI. Gleichzeitige Löslichkeit mehrerer Salze von Étard (Ann. chim. phys. **3**, 275 bis 288. 1894). Über einzelne Teile dieser Arbeit ist nach anderer Quelle bereits berichtet worden (**5**, 276). Die vorliegende Arbeit giebt eine Anzahl weiterer Fälle der Änderung der Löslichkeit von Salzgemengen mit der Temperatur, welche ziemlich weit hinauf, bis 250°, verfolgt wird. Allgemeine Ergebnisse lassen sich nicht aussprechen; wegen der vielfach interessanten experimentellen Einzelheiten sei auf die Abhandlung verwiesen. *W. O.*

---

54. Die Clark-Kette als Stromquelle von S. Skinner (Phil. Mag. **38**, 271 bis 279. 1894). Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die elektromotorische Gegen-

kraft der Polarisation der Clark-Kette proportional mit der Stromdichte wächst und bei konstanter Dichte langsam mit der Zeit zunimmt. Bei einer Dichte von 0·0001 Amp. auf ein cm² findet keine messbare Polarisation statt, und bis zu dieser Grenze kann eine solche Kette, wenn man sie mit kleinem inneren Widerstande baut, als Quelle genau bekannter Ströme bei bekanntem äusserem Widerstande benutzt werden. *W. O.*

---

55. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann 32. Abh. **mit R. Schmidt: über den Wärmewert des Glykogens** (Journ. f. pr. Chemie **50,** 385 bis 387). — 33. Abh. mit H. Langbein: **Über den Wärmewert isomerer Säure von der Zusammensetzung** $C^7H^6O^3$ **und** $C^8H^8O^3$ (ib. 388—400. 1894). Die Verbrennungswärme des Glykogens ist der der Stärke und Cellulose fast genau gleich, 6789 *K* bei konstantem Druck und konstantem Volum.

Die drei Oxybenzoësäuren gaben:

Salicylsäure	7271 *K*
m-Oxybenzoësäure	7266 „
p-Oxybenzoësäure	7259 „

Für die anderen Säuren ist, soweit sie Oxytoluylsäuren sind, folgende Bezeichnung durchgeführt, da die Namen umständlich und irreführend sind. Die Karboxylgruppe ist immer mit 1 bezeichnet; die erste Ziffer giebt dann die Lage des Hydroxyls, die zweite die des Methyls an.

Oxytoluylsäure	2·6	8834 *K*	0·106
	2·3	8793 „	0·1018
	2·5	8801 „	0·0084
	2·4	8784 „	0·0684
Anissäure		8952 „	0·0032
Mandelsäure		8909 „	0·0417
Phenoxylessigsäure		9033 „	0·0756
o-Oxymethyl-Benzoësäure		8878 „	0·015
Phtalid		8847 „	

In letzter Reihe sind die Konstanten der elektrischen Leitfähigkeit gegeben, die zum Teil neu sind; der schon wiederholt betonte Zusammenhang zwischen den beiden Werten zeigt sich wiederum ohne Ausnahme.

Bezüglich der eingehenden Erörterung des Einflusses der verschiedenen Veränderungen der Molekel auf die Wärmetönung muss auf die Abhandlung verwiesen werden; nur mag allgemein bemerkt werden, dass bei diesem gut vergleichbaren Material das Vorhandensein konstitutiver Einflüsse sich auf das deutlichste geltend macht. *W. O.*

---

56. Zur Kenntnis des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrids) von G. Lunge und G. Porschnew (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **7,** 209—249. 1894). In einer Vorbemerkung setzt Lunge auseinander, wie er zu der Erkenntnis gekommen sei, dass er sich bezüglich der von ihm früher behaupteten Existenz des Stickstofftrioxyds im gasförmigen Zustande geirrt habe, und erörtert den Einfluss, welchen diese Erkenntnis auf seine Theorie der Schwefelsäurebildung habe. Alsdann berichtet Porschnew über seine vielfältigen Versuche in der Frage, deren Ergebnisse er wie folgt zusammenfasst.

NO^2 und NO verbinden sich gar nicht, oder nur in einem sehr geringen Masse zwischen den Temperaturen $+27^\circ$ und 100°.

NO und NO^2 verbinden sich bei -21° so gut wie quantitativ zu einem chemischen Individuum, dem Salpetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist beständig unter der erwähnten Temperatur bei dem gewöhnlichen Drucke, die Zersetzung fängt dagegen schon im flüssigen Zustande über der Temperatur von -21° an.

Die Produkte der Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges NO-Gas verhalten sich gegen Schwefelsäure identisch mit einem Gemenge von NO und Peroxyd.

Dämpfe des flüssigen Trioxyds sind der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig in Peroxyd,

Der Dampf von flüssigem N^2O^3 nimmt dasselbe Volum ein, wie das Gemisch von NO und Peroxyd, aus dem es entstanden ist.

Eine nochmalige Zusammenfassung der Ergebnisse schliesst der Verf. mit der Bemerkung, dass die Eigenschaften des bei der Verdampfung des Trioxyd entstehenden Gemisches „in Bezug auf eine dritte Substanz mit denjenigen, welche dampfförmiges N^2O^3 besitzen würde, vollkommen identisch" seien. Woher weiss der Verf. das? *W. O.*

---

57. Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen von M. Töpler (Wied. Ann. **53**, 343—378. 1894). In der Erwartung stöchiometrischer Regelmässigkeiten für die Volumänderung der Elemente beim Schmelzen wurde diese Grösse für möglichst viele Elemente untersucht, indem mehr Gewicht auf die Feststellung der Grössenordnung, als die Erreichung der letzten Genauigkeit gelegt wurde. Unter Zusammenstellung der bereits früher bekannten Werte mit den neu festgestellten erhält der Verf. für seine Konstante die Volumänderung, welche ein Gramm Substanz beim Schmelzen erleidet. Der Verf. erörtert die Gründe, welche ihn von der Wahl der relativen Ausdehnung haben absehen lassen; dass eine stöchiometrische Konstante elementarer Stoffe besser auf Atomgewichte statt auf gleiche Gewichte zu beziehen ist, scheint er übersehen zu haben.

Von allgemeinen Regelmässigkeiten, welche gefunden worden sind, seien die folgenden angeführt.

Die Konstante ist eine ausgesprochen periodische Funktion der Atomgewichte; die Periode entspricht den sonst bekannten periodischen Änderungen der Eigenschaften der Elemente. Die Gestalt der Kurve ähnelt auffallend der bekannten Kurve für die Atomvolumina.

Die Ausdehnungskoëffizienten der Elemente in fester Form und ihre Volumänderung beim Schmelzen stehen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis zu einander. *W. O.*

---

58. Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewicht eines heterogenen Systems mit Anwendung auf die Theorie von van der Waals und das Gesetz des Siedepunkts von E. Riecke (Wied. Ann. **53**, 379—391. 1894). Mathematische Betrachtungen, auf die hier verwiesen werden muss. *W. O.*

---

59. Über die durch einen äusseren Druck veranlasste isothermische Änderung der Spannkraft gesättigten Dampfes von N. Schiller (Wied. Ann. 53, 396—400. 1894). Durch einfache Betrachtungen weist der Verf. nach, dass eine Änderung des Dampfdruckes bei gegebener Temperatur durch eine Änderung des Druckes, unter dem die Flüssigkeit steht, notwendig bedingt ist, und erklärt, dass die bekannte, theoretisch als notwendig erwiesene Änderung des Dampfdruckes an einer gekrümmten Oberfläche und durch Elektrisierung mit entsprechenden Änderungen des auf die Flüssigkeit wirkenden Druckes verbunden ist. Seine Wendung, dass diese Änderung „einzig und allein durch die an der Trennungsfläche wirkenden ... Druckkräfte verursacht ist, und ohne die letzteren nicht zustande gebracht werden" könnte, ist dahin zu verstehen, dass beide Änderungen miteinander verknüpft sind, ohne dass man die eine oder die andere als die primäre bezeichnen dürfte.

Ferner macht der Verf. auf den Fall aufmerksam, dass ein Gas auf eine Flüssigkeit drückt; alsdann muss der Dampfdruck zunehmen. Es könnte hier noch hinzugefügt werden, dass die Änderung des Dampfdruckes der Lösungen auf die gleiche Betrachtung zurückgeführt werden kann. *W. O.*

60. Über die Löslichkeit einiger organischer Salze in organischen Flüssigkeiten von St. v. Lascynski (Ber. 1894, 2285—2288). Es wurde die Löslichkeit einiger Salze bei verschiedenen Temperaturen in Äthyläther, Äthylacetat, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Anilin und Pyridin bestimmt. Von der Anführung der Zahlen kann bei der leichten Zugänglichkeit der Quelle abgesehen werden. Bei der Erörterung der Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberjodids in Äthylacetat begeht der Verf. den noch immer häufigen Fehler, dass er die rote oder gelbe Modifikation als in der Lösung vorhanden annimmt; es wäre dies so gut, als wenn man erörtern wollte, ob unter gewissen Umständen dampfförmiges Wasser in Gestalt von Eis oder von Wasser vorhanden sei. Es muss immer wieder betont werden, dass ein solcher Unterschied, wie er bei festen polymorphen Formen vorkommt, in Lösungen noch niemals nachgewiesen worden ist; die Knicke in den Löslichkeitskurven rühren immer daher, dass neben, nicht in der Lösung eine andere Modifikation des Stoffes auftritt. *W. O.*

61. Der osmotische Druck von G. Schilling (Progr. d. Oberrealschule in Olmütz, 1893/4. 23 S.). Der Verf. entwickelt für den Fall beliebiger Konzentrationen die thermodynamische Theorie der Lösungen und untersucht dann an den Beobachtungen von Raoult über den Dampfdruck von Terpentinöl- und Äthergemischen, welche Form man der Zustandsgleichung geben muss, damit sie die Beobachtungen darstellt. Die blosse Einführung eines Covolums, wie dies von Noyes geschehen war, ergiebt keine genügende Konstanz; dagegen konnte eine solche erreicht werden, wenn nach Analogie der van der Waalsschen Gleichung noch eine zweite, auf die Wechselwirkung der Stoffe bezügliche Konstante eingeführt wurde. Letzteres liess sich erwarten, da nach dem Ergebnisse der Rechnungen von Noyes die Abweichungen von der einfacheren Form jedenfalls nicht erheblich sind. Die vom Verf. im gegebenen Fall gefundenen Konstanten sind von derselben Grössenordnung, wie die von van der Waals für Kohlensäure gefundenen. *W. O.*

62. Kommentar zu den Prinzipien der Thermodynamik von P. Duhem (Journ. de Mathématiques **10**, 207—285. 1894). Von dem bereits früher angezeigten (**13**, 380) Kommentar wird der Schluss gebracht. Indem der Ref. bezüglich des Charakters dieser Arbeit auf die früheren Berichte verweist, giebt er nachstehend die Schlussbetrachtungen des Verf. wieder, welche ein allgemeineres Interesse beanspruchen.

„Die Physiker, welche die Thermodynamik bearbeitet haben, haben diese gegenüber der Dynamik in zwei verschiedene Stellungen gebracht.

Die Begründer der Thermodynamik sind fast alle geneigt gewesen, aus dieser Wissenschaft eine Anwendung der Dynamik zu machen; indem sie die Wärme als eine sehr kleine und sehr geschwinde Bewegung der Teilchen betrachteten, welche die Körper zusammensetzen, die Temperatur als die lebendige Kraft dieser Bewegung, die Änderungen der Aggregatzustände als Modifikationen der charakteristischen Elemente dieser Bewegungen, haben sie versucht, die Gesetze der Thermodynamik aus denen der rationellen Mechanik abzuleiten. Ihre Versuche waren von gutem Erfolg in dem Gebiete der Erhaltung der Energie begleitet; aber bei der Behandlung des Prinzipes von Carnot war man weniger glücklich; trotz der kühnen Versuche von Clausius, Boltzmann, v. Helmholtz hat bisher das Prinzip von Carnot nicht auf eine völlig befriedigende Weise aus den Sätzen der Dynamik abgeleitet werden können.

Viele Physiker haben versucht, die Thermodynamik von jeder Hypothese über die Natur der Wärme unabhängig zu machen; sie haben sie nicht versucht auf die Sätze der rationellen Mechanik zu gründen, sondern auf Sätze, welche ihr eigen sind. Schon Clausius war bei der Redaktion seiner schönsten Abhandlungen von dem Wunsche geleitet worden, aus der Thermodynamik eine unabhängige Wissenschaft zu machen; G. Kirchhoff hat in seinen unlängst veröffentlichten Vorlesungen gezeigt, dass dieser Wunsch ausgeführt werden kann; der Schüler Kirchhoffs, G. Lippmann, hat in Frankreich diese Tendenz präkonosiert, welche gegenwärtig in der Lehre unserer Fakultäten vorherrscht.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, eine dritte Stellung der Dynamik in ihrem Verhältnis zur Thermodynamik aufzuzeigen: wir haben die Dynamik zu einem Teile der Thermodynamik gemacht, oder vielmehr, wir haben unter dem Namen der Thermodynamik eine Wissenschaft begründet, welche unter gemeinsamen Grundsätzen alle Zustandsänderungen der Körper umfasst, seien es solche des Zustandes, oder solche des Ortes, oder endlich der physikalischen Eigenschaften.

Die Grundlagen dieser Wissenschaft sind die experimentalen Gesetze, welche Sadi Carnot, Mayer, Joule, Clausius, W. Thomson, Helmholtz aufgestellt oder erläutert haben. Die Aufstellung ihrer Gleichungen, welche von Clausius begonnen, von Massieu, Gibbs und Helmholtz vervollkommnet worden ist, führt uns auf eine analytische Form, welche der ähnlich ist, welche Lagrange der Mechanik gegeben hat; auf diese Weise findet sich in der Entwickelung der Wissenschaft die Kontinuität der Tradition erhalten, welche den Fortschritt sichert.

Eine allgemeine Schlussfolgerung scheint sich uns aus dieser Studie zu ergeben: wenn die Wissenschaft von der Bewegung der logischen Ordnung nach aufhört, die erste der physischen Wissenschaften zu sein, und nur ein besonderer Fall einer viel allgemeineren Wissenschaft wird, welche in ihren Formeln alle Veränderungen der Körper umfasst, so wird die Versuchung geringer sein, wie

wir glauben, auf das Studium der Bewegung das Studium aller physischen Erscheinungen zurückführen zu wollen; man wird besser begreifen, dass die Veränderung des Ortes im Raume nicht ein einfacherer Vorgang ist, als die Veränderung der Temperatur oder irgend einer anderen physischen Eigenschaft; man wird dann lieber als bisher die gefährlichste Klippe der theoretischen Physik fliehen, die Aufsuchung einer mechanischen Erklärung des Weltalls."

Wie man sieht, sind dies dieselben Gedanken, welche der Ref. seit dem Jahre 1891 verficht; es fehlt nur der Name der Energetik an Stelle der zu engen Bezeichnung Thermodynamik. *W. O.*

---

63. Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Kadmiums bei verschiedenen Temperaturen von J. M. Eder und E. Valenta (Denkschr. d. Wien. Akad. **91**, 20 S. 1894). Während die beiden Alkalimetalle im Bogen- und Funkenspektrum nur den Unterschied zeigen, dass die Zahl der Linien zunimmt, während der Charakter des Spektrums im wesentlichen unverändert bleibt, verhält sich das Kadmium ganz abweichend. Es tritt im Funken ein wesentlich neues Spektrum auf, und die Intensitätsverhältnisse der verbleibenden Linien werden ganz andere. Da nach der Dampfdichte das Kadmium in Gasgestalt aus einzelnen Atomen besteht, so ist hier die sonst gebräuchliche Annahme einer molekularen Veränderung des Gases nicht möglich, und die entsprechende Hypothese muss als unzulänglich bezeichnet werden. *W. O.*

---

64. Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen von F. Oettel (Ztschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1894, 354—361). Die technisch wichtige Reaktion wurde vom Verf. im Hinblick auf die gebräuchliche Annahme untersucht, dass bei niedriger Temperatur wesentlich Hypochlorit, bei höherer Chlorat entsteht. Widersprüche, welche sich bei den elektrolytischen Versuchen hiergegen ergaben, veranlassten ihn, unmittelbare Versuche über die Einwirkung des Chlors auf Kalilauge anzustellen. Dabei ergab sich, dass die Umwandlung gebildeten Hypochlorits in der Wärme nur in geringfügigem Masse stattfindet, dass diese aber leicht erfolgt, wenn überschüssiges Chlor auf die hypochlorithaltige Lösung einwirkt. (Das Chlor scheint hier also als Katalysator zu wirken. Ref.)

Gelegentlich beschreibt der Verf. ein Voltameter für Knallgas, welches Nickelplatten in Kali enthält. Die Platten haben sich mehrere Monate lang unverändert erhalten, und man ist daher nicht durch den hohen Preis des Platins gehindert, Voltameter mit grossen Platten und entsprechend kleinem Widerstande herzustellen. *W. O.*

---

65. Apparate für den Hörsaal und das Versuchslaboratorium von Wilh. Borchers (Ztschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie, 1894, 361—362 und ib. 420). Gegenwärtig, wo die Berücksichtigung der Elektrochemie in dem Lehrgange der Hochschulen sich schnell Bahn bricht, ist es von besonderem Interesse, Versuchsanordnungen kennen zu lernen, welche sich den in der Praxis üblichen Methoden anschliessen und im Laboratorium ausführbar sind. Der an der angeführten Stelle beschriebene Apparat dient zur Abscheidung von Magnesium, Lithium und Beryllium aus den geschmolzenen Halogenverbindungen. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

66. Studien über die Bildung von Überschwefelsäure von K. Elbs und O. Schönherr (Ztschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie, 1894, 417—420). Die Bildung der Überschwefelsäure erfolgt bei konzentrierter Schwefelsäure leichter und reichlicher, als bei verdünnter, jedoch ist eine Grenze vorhanden, welche etwa bei dem spezifischen Gewicht von 1·45 liegt. Es ist dies eine Bestätigung der Ansicht, dass die Überschwefelsäure dadurch entsteht, dass die Ionen HSO^4 von der ersten Dissociationsstufe der Schwefelsäure, die durch Entladung an der Anode unelektrisch werden, sich zu Molekeln $H^2S^2O^8$ verbinden. Der Gehalt an solchen Ionen muss bei mittleren Konzentrationen ein Maximum werden, weil bei verdünnterer Lösung mehr zweiwertige Ionen entstehen und bei konzentrierterer die Dissociation überhaupt geringer wird. *W. O.*

67. Der Einfluss der relativen Volume von Flüssigkeit und Dampf auf den Dampfdruck einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur von S. Young (Phil. Mag. **38**, 569—572. 1894). In Veranlassung einer Arbeit von Batelli, nach welcher ein Einfluss der relativen Menge von Flüssigkeit und Dampf auf den Druck sich ergeben zu haben schien, hat der Verf. Isopentan in reinem Zustande untersucht. In zwei Versuchsreihen bei 90° und 140°, in welchen das Verhältnis Dampf / Flüssigkeit sich wie 0·03 bis 2·2 und 0·02 bis 3·10 änderte, ergab sich der Dampfdruck völlig konstant; die grösste Abweichung vom Mittel betrug nicht mehr als $^1/_{1000}$ des Betrages. *W. O.*

68. Thermoelektrizität chemisch reiner Metalle von K. Noll (Wied. Ann. **53**, 874—911. 1894). Die vom Verf. an sorgfältig gereinigten Metallen gefundenen thermoelektrischen Kräfte betragen gegen Blei bei 50° in Mikrovolt:

Kadmium	+ 4·17
Zink	+ 3·32
Silber	+ 2·68
Gold	+ 3·10
Kupfer	+ 3·22
Zinn	— 0·067
Aluminium	— 0·41
Platin	+ 1·90 bis — 4·09
Magnesium	— 0·113
Eisen	+ 11·84
Neusilber	— 14·68
Nickel	— 20·558
Quecksilber	— 4·03

Versuche bei verschiedenen Temperaturen entsprachen der von Avenaris gegebenen Formel. *W. O.*

69. Ein neuer Typus optischer Instrumente von A. C. Biese (Selbstverl. d. Verf., Berlin 1894. 29 S.). Die Verbindung eines Konvex- mit einem Konkavglase giebt, wenn das letztere innerhalb der Brennweite des ersteren angebracht wird, ein reelles Bild, das grösser ist, als das von dem Konvexglase allein entworfene, und um so grösser wird, je mehr das Konkavglas hereingerückt wird, bis es an der Stelle, die dem Unterschiede der beiden Brennweiten entspricht, unendlich

gross wird. Abgesehen von der Benutzung dieser Eigenschaft zu Herstellung photographischer Teleobjektiven und zur Verkürzung der Länge der Fernröhre ist noch eine Verwendung möglich, die in der stetigen Änderung der Vergrösserung liegt, und der Verf. beschreibt eine Anzahl Anordnungen, bei denen mit Vorteil von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht werden kann. Als Beispiel diene ein Fernrohr, welches man zunächst mit geringer Vergrösserung zum Aufsuchen des Objekts benutzen und dann unter Festhaltung des Objekts im Gesichtsfelde auf starke Vergrösserung umstellen kann. Für das Laboratorium ist von Bedeutung, dass man auf diese Weise Mikroskope von bedeutendem Objektivabstande bei erheblicher Vergrösserung konstruieren kann, was für Ablesezwecke von Wert ist; ebenso kann die Veränderlichkeit der Vergrösserung benutzt werden, um den Teilstrichen eines Okularmikrometers einen bestimmten, vorgeschriebenen Wert zu geben. *W. O.*

---

70. Bemerkungen über kolloïdales Silber von C. Barus (Amer. Journ. of Sc. **48**, 451–454. 1894). In Bezug auf die Bemerkungen von Carey Lea betont der Verf., dass die optische Klarheit einer Flüssigkeit, in welcher fremde Teilchen aufgeschlämmt sind, wesentlich von der Grösse dieser Teilchen abhängt. Um über die Grösse derselben eine Schätzung zu erhalten, teilt der Verf. einen Versuch über den Druck mit, welchen man auf eine benetzte poröse Thonplatte ausüben muss, um Wasser durchzupressen, wenn die Platte in der Luft steht, also der kapillare Gegendruck sich geltend macht. Es ergab sich $r = 18 \times 10^{-6}$ cm, was kleiner ist, als die Wellenlänge des violetten Lichtes. Durch eine derartige Platte geht aber kolloïdales Silber leicht hindurch. Hier macht der Verf. beachtenswerte Bemerkungen darüber, dass man auf diese Weise die mittleren Durchmesser solcher poröser Platten graduieren könne, um mit ihrer Hilfe Fragen über die Grösse kolloïder Teilchen zu lösen.

Weitere Bemerkungen des Verf. beziehen sich auf die elektrische Leitfähigkeit, die optischen Eigenschaften und die chemisch-physikalischen Kräfte bei der Bildung von Aufschlämmungen und Sedimenten. *W. O.*

---

71. Studien über Dampfspannkraftsmessungen am Benzol, an Derivaten des Benzols und am Äthylalkohol von C. G. Wirkner von Torda (Inaug.-Diss. Basel, 154 S. 1894). Die Arbeit, über welche früher kurz berichtet worden ist (**15**, 519), liegt in ausführlicher Gestalt vor, in welcher die beobachteten Zahlen mit aller Ausführlichkeit mitgeteilt worden sind. Die untersuchten Stoffe sind Benzol, Brombenzol, Benzaldehyd, Phenol, Anilin, Benzonitril, Benzylalkohol, Nitrobenzol, Benzoësäure. Aus der Erörterung der erhaltenen Ergebnisse sei mitgeteilt, dass die Durchschneidung der Dampfdruckkurven bei dem untersuchten Material mehrfach vorkommt; so durchschneiden sich Benzonitril mit Phenol und Anilin, sowie diese letzteren einander; ebenso Benzylalkohol und Nitrobenzol.

Die Prüfung des Dühringschen Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen ergab ungünstige Resultate; dass dies zum Teil von der Art der Berechnung herrührt, ist inzwischen von dem letzteren hervorgehoben worden, doch ist auch unter Rücksichtnahme auf die durch die Versuchsfehler bedingten unregelmässigen Schwankungen ein Gang des Faktors in vielen Fällen unverkennbar; dass ein solcher stattfindet, hat der Entdecker des Gesetzes übrigens von vornherein zugegeben.

Weiter wird eine von Winkelmann aufgestellte Formel geprüft; ferner Formeln von Ramsay und Young, sowie die von van der Waals aus seiner Theorie der übereinstimmenden Zustände abgeleitete. Die mathematische Technik dieser Diskussion lässt zu wünschen übrig, so dass der allgemeine Schluss, den der Verf. aus der Gesamtheit seiner Erörterungen zieht, nämlich, dass keine der aufgestellten Formeln die Erscheinung des Dampfdruckes befriedigend darstelle, keineswegs als sicher begründet angesehen werden kann. *W. O.*

---

72. Über die hydrolytischen Spaltungen organischer Substanzen von E. Donath (Ztschr. f. Naturwiss. **67**, 179—192. 1894). Wesentlich auf der Grundlage älterer Ansichten über die Konstitution gelöster Stoffe und den Sinn chemischer Vorgänge entwickelt der Verf. seine Theorie, die er wie folgt zusammenfasst.

Alle der Spaltung fähigen organischen Verbindungen enthalten in ihren Molekeln mindestens ein Sauerstoffatom in anhydrid- oder oxydartiger Bindung. Dieses hat das Bestreben, in die mit bedeutend grösserer Wärmeentwicklung verbundene Hydroxylbindung überzugehen.

Die die Spaltung veranlassenden Substanzen, Säuren, Alkalien sowie Enzyme sind in ihren Lösungen entweder in hochhydratisiertem Zustande enthalten (die ersteren) oder haben das Bestreben, sich zu hydratisieren.

Zwischen dem spaltbaren und dem spaltenden Körper besteht eine wenn auch sehr geringe Affinität (chemische Spannung), welche eventuell den durch eine Erhöhung der Temperatur unterstützten (hydratisierten) spaltenden Körper veranlasst, ein Molekül Wasser in einer Art von molekularem status nascens abzutrennen.

Das lockere, nicht als Hydroxyl gebundene Wasserstoffatom desselben veranlasst den verketteten Sauerstoff der organischen Substanz zur Hydroxylbildung, infolgederen die Spaltung und eine Art innerer Verbrennung unter Wärmeentwicklung erfolgt.

Der Ref. hat soeben (**15**, 705) seinen Standpunkt bezüglich der katalytischen Vorgänge dargelegt und wird dies an anderer Stelle noch ausführlicher thun. Es kann daher hier darauf verzichtet werden, die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen richtigen Gedanken von den hypothetischen und den bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft unhaltbaren zu sondern. *W. O.*

---

73. Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfids in rotes und die Dichte und spezifische Wärme beider Körper von W. Spring (Ztschr. f. anorg. Chemie **7**, 371—383. 1894). Beim Schwefel und Arsen hatte der Verf. nachgewiesen, dass unter starkem Druck die weniger dichte, also mit grösserem Volum begabte Form in die dichtere übergeht; beim Schwefelquecksilber wollte es ihm jedoch nicht gelingen, obwohl hier der Dichteunterschied sehr bedeutend ist, 7·5 schwarzes Sulfid, 8·2 Zinnober.

Durch Sublimation von Quecksilbersulfid in einem indifferenten Gasstrome gelang es indessen, eine andere Form vom spezifischen Gewichte 8·04 und von schwarzer Farbe herzustellen, welche die Umwandlung in Zinnober sehr leicht

zeigt. Man braucht nur das schwarze Pulver kräftig in einem Achatmörser zu reiben, um es in kurzer Zeit in Zinnober zu verwandeln.

Mit Rücksicht auf den von van't Hoff gefundenen „Übergangspunkt“ hatte der Verf. auch versucht aus gewöhnlichem Schwefelquecksilber durch Pressen bei erhöhter Temperatur Zinnober zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Er führt dies auf die Thatsache zurück, dass die Ausdehnungskoëffizienten der beiden Formen fast genau gleich sind, und daher keine Verschiebung des Übergangspunktes mit der Temperatur stattfinden könne.

Die spezifischen Wärmen wurden nur vergleichend nach der Erkaltungsmethode untersucht und ergaben, dass die schwarze Form eine grössere besitzt. Das Verhältnis ändert sich etwas mit der Temperatur, indem es von 1·115 bei 30° bis 1·128 bei 80° steigt. *W. O.*

---

74. Über das Westonsche Normal-Kadmium-Element von W. Jäger und R. Wachsmuth (Elektrotechnische Ztschr. 1894, Nr. 37). An Stelle des Clarkschen ist von Weston ein anderes Normalelement in Vorschlag gebracht worden, welches sich von jenem nur durch den Ersatz des Zinks durch Kadmium unterscheidet. Es hat dem älteren Element gegenüber nicht nur den Vorzug, dass seine elektromotorische Kraft ziemlich nahe gleich einem Volt ist, sondern noch den viel wichtigeren, dass die Löslichkeit des Kadmiumsulfates sich mit der Temperatur nur wenig ändert, und dass daher die elektromotorische Kraft gleichfalls von der Temperatur nur wenig abhängig ist. In derselben Art, wie Kahle das Clark-Element untersucht hat (**13**, 759), ist der Einfluss der Herstellung, der Materialien etc. auf die elektromotorische Kraft des Weston-Elements erforscht worden. Es hat sich dabei ergeben, dass man fast ebenso leicht wie bei jenem höchst übereinstimmende Elemente erhalten kann, so dass die Anwendung der Kadmiumkette für diesen Zweck empfohlen werden kann. Die Herstellung erfolgt in der H-Form; die Anode wird von Kadmiumamalgam 1 : 6 gebildet, Um eine gesättigte Lösung des Kadmiumsulfates herzustellen, muss man das feingepulverte Salz längere Zeit mit der Flüssigkeit stehen lassen; Erwärmen ist von geringem Nutzen.

Die elektromotorische Kraft stellt sich recht bald nach der Herstellung konstant ein; der Temperaturkoëffizient ist gegeben durch

$$E_t = E_0 - 1{\cdot}25 \times 10^{-5}\, t - 0{\cdot}065 \times 10^{-5}\, t^2.$$

Der genaue Wert der elektromotorischen Kraft soll noch bestimmt werden; vorläufig ist er auf 1·025 legale Volt bei 0° festgestellt worden. Thermische Nachwirkung ist nur in geringem Grade vorhanden. *W. O.*

Druckfehler-Berichtigung zu Bd. XVI, Heft 2.

S. 218 bei Nr. 121, Nikotin II, ist zu streichen: „(Trapesonzjanz)“.

S. 223, Kol. VII statt „M_γ“ zu setzen: M_α; Kol. IX statt „$M_\alpha - M_\alpha$“ zu setzen: $M_\gamma - M_\alpha$.

S. 225, Kol. IX statt „$M_\alpha - M_\gamma$“ zu setzen: $M_\gamma - M_\alpha$.

Naturwissenschaftliche Preisaufgabe

ausgeschrieben von der Stiftung von Schnyder von Wartensee

für Wissenschaft und Kunst in Zürich.

Die Stiftung von Schnyder von Wartensee erneuert für das Jahr 1897 die nachfolgende s. Z. für 1894 ausgeschriebene Preisaufgabe aus dem Gebiete der Naturwissenschaften.

„Da die Zahlen, welche die Atomwärmen der Elemente darstellen, noch recht beträchtliche Abweichungen zeigen, so sind die von Herrn Professor H. F. Weber für Bor, Silicium und Kohle ausgeführten Untersuchungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur auf einige weitere, möglichst rein darzustellende Elemente auszudehnen, sowie auf Verbindungen, bezw. Legierungen von solchen. Überdies sollen die Dichten und die thermischen Ausdehnungskoëffizienten der untersuchten Substanzen sorgfältig ermittelt werden."

Dabei gelten folgende Bestimmungen:

Art. 1. Die einzureichenden Konkurrenzarbeiten von Bewerbern um den Preis sind in deutscher, französischer oder englischer Sprache abzufassen und spätestens am 30. September 1897 an die in Artikel 6 unten bezeichnete Stelle einzusenden.

Art. 2. Die Beurteilung derselben wird einem Preisgerichte übertragen, welches aus nachbenannten Herren besteht:

Herr Professor Dr. **Pernet** in Zürich,
„ „ Dr. **A. Hantzsch** in Würzburg,
„ „ Dr. **E. Dorn** in Halle a. d. Saale,
„ „ Dr. **J. Wislicenus** in Leipzig und
„ „ Dr. **G. Lunge** in Zürich, als Mitglied der ausschreibenden Kommission.

Art. 3. Für die Prämierung der eingegangenen Arbeiten stehen fr. 4500 zur Verfügung, wovon ein Betrag von nicht unter 3000 fr. für einen Hauptpreis, der Restbetrag für Nahepreise bestimmt ist.

Art. 4. Eine mit dem Hauptpreise bedachte Arbeit wird Eigentum der Stiftung von Schnyder von Wartensee, die sich mit dem Verfasser über die Veröffentlichung der Preisschrift verständigen wird.

Art. 5. Jeder Verfasser einer einzureichenden Arbeit hat dieselbe auf dem Titel mit einem Motto zu versehen und seinen Namen in einem versiegelten Zettel beizulegen, welcher auf seiner Aussenseite das nämliche Motto trägt.

Art. 6. Die Arbeiten sind innerhalb der in Artikel 1 bezeichneten Frist unter folgender Adresse zu Händen des Preisgerichtes an die Stiftung einzusenden: „An das Präsidium des Konventes der Stadtbibliothek in Zürich (betr. Preisaufgabe der Stiftung von Schnyder von Wartensee für das Jahr 1897).

Zürich, den 31. Dezember 1894.

Im Auftrage des Konventes der Stadtbibliothek Zürich:

Die Kommission für die Stiftung von Schnyder v. Wartensee.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. XI.

Von

J. W. Retgers.

XXIX. Über chemische Verbindungen isomorpher Körper (Fortsetzung). — XXX. Die Bedeutung der Ätzmethode für das Studium des Isomorphismus. — XXXI. Über einige Änderungen im periodischen System der Elemente. — XXXII. Das Gesetz von Buys-Ballot.

XXIX.

Über chemische Verbindungen isomorpher Körper (Fortsetzung).

Die in meiner vorigen Abhandlung [1]) begonnene Zusammenstellung der Ausnahmen der Regel, dass isomorphe Mischung und chemische Bindung sich gegenseitig ausschliessen [2]), möge hier eine Fortsetzung finden.

[1]) Diese Zeitschr. 15, 533. 1894.

[2]) Nicht bloss Groth hat sich, wie ich in meinem vorigen Aufsatz (Diese Zeitschr. 15, 545) erwähnte, für die Möglichkeit gleichzeitiger Bildung von Doppelsalzen und isomorphen Mischungen entschieden (nämlich auf Grund des Barytocalcits), sondern auch Mallard hat dies gethan und zwar auf Grund der Existenz von Normaldolomit und isomorpher Mischungen von Calcit und Magnesit, indem er sagt (Bull. soc. min. 4, 100. 1881): „La distinction entre les mélanges isomorphes et les combinaison chimiques n'est pas plus absolue que toutes les autres distinctions de même nature“ und weiter: „Il me paraît bien vraisemblable qu'entre les mélanges isomorphes et les combinaisons chimiques il y a des nuances de passage.“ Auch erklärt er sich (l. c. 99) als Anhänger der Ansicht der bevorzugten Mischungsverhältnisse in einer isomorphen Reihe (Krystallisationscentra), welche in der Nähe einfacher Molekularproportionen gelegen sind: „Certaines proportions, atomiquement plus simples, sont réalisées de préférence.“ Ich versuchte schon an anderem Orte (Ann. de l'École polytechnique de Delft 5, 235. 1890) diese Ansicht zu widerlegen. Einige Jahre später ging er sogar noch weiter und erklärte nicht nur die Möglichkeit des Zusammenvorkommens von Doppelsalz und Mischungen, sondern will sogar beide grundverschiedene Dinge als „sich nähernd“ betrachten, indem er sagt (Bull. soc. min. 9, 120. 1886): „Ce fait (nämlich die Mischung in einfachen Molekularverhältnissen) est des plus importants, car il établit un rapprochement des plus curieux et des plus intéressants entre l'attraction polaire des molécules isomorphes et l'affinité chimique.“ Diese Ansicht wird 1888 von Fock in seiner Chemischen Krystallographie S. 75 adoptiert: „Im allgemeinen weisen derartige Thatsachen (nämlich das Verhältnis zwischen *Ca*- und *Mg*-Karbonat und zwischen *Na*- und *Ag*-

Es wurden damals die Ausnahmen in den Alkali- und Erdalkaligruppen behandelt.

Von der Magnesiumreihe wurden die in der Litteratur angegebenen „Verbindungen nach einfachen Proportionen" der Sulfate behandelt (l. c. 548—578) und nachgewiesen, dass diese sämtlich auf zufälligen oder irrtümlichen Analysenresultaten beruhen, indem hier nur echte isomorphe oder isodimorphe Mischungen mit kontinuierlich sich ändernder chemischer Zusammensetzung vorkommen.

Ich gebe jetzt als Fortsetzung jener Arbeit:

1. Einige weitere Beispiele von Mischungen von Vitriolen der *Mg*-Reihe;
2. Die Mischungsverhältnisse des Kadmiumsulfats zu den Sulfaten der *Mg*-Reihe;
3. Die übrigen in der Litteratur vorkommenden Beispiele angeblicher Verbindungen isomorpher Körper.

§ 1.

Im Anschluss an die früher beschriebenen Vitriolmischungen gebe ich hier noch die Untersuchung der Nickeleisenvitriolreihe[1]), welche analog ist zu den isodimorphen Mischungen Bittersalz-Eisenvitriol (l. c. 559) und Zinkvitriol-Eisenvitriol (l. c. 561) und also zum Mischungstypus II (l. c. 555) gehört.

Nickelvitriol-Eisenvitriol ($NiSO_4 + 7aq — FeSO_4 + 7aq$). Es wurden wiederum die 9 Mischungen zwischen den beiden Extremen dargestellt. Es bildeten sich dunkelgrüne, eisenarme, rhombische Säulen und

Nitrat) bereits darauf hin, dass zwischen den sogenannten Doppelverbindungen und den isomorphen Mischungen kein Gegensatz obwaltet, sondern nahe Beziehungen bestehen, und dass zwischen beiden Übergänge existieren." Ich brauche wohl nicht nochmals zu betonen, dass ich diese moderne Ansicht als irrtümlich betrachte und vollständig auf dem alten konservativen Standpunkt (welcher auch jetzt wohl von jedem Chemiker angenommen wird) bestehen bleibe und Mischung und Bindung nicht bloss als zwei immer stark kontrastierende Sachen betrachte (zwischen denen auch nicht die Spur eines Überganges besteht), sondern auch ihr Zusammenvorkommen in einer Kombination zweier Salze als unmöglich betrachte. Die hiermit scheinbar in Widerspruch stehenden Mischungen an den beiden Extremen wie bei Calcit-Magnesit etc. werde ich später erklären und zugleich auch die Widerlegung einiger selteneren Fälle angeblich isomorpher Mischung zweier chemisch kontrastierender Körper geben, welche Fälle ebenfalls mit der Regel, dass Bindung und Mischung sich gegenseitig ausschliessen, in Widerspruch scheinen.

[1]) Diese Kombination scheint niemals untersucht gewesen zu sein. In der Litteratur kommt nur eine sehr alte Notiz von Link (Crells Ann. 1796, 31) vor, über „rautenförmige Mischkrystalle von *Ni*- und *Fe*-Vitriol". Diese sind wahrscheinlich flache monokline Krystalle gewesen.

blassgrüne, eisenreiche, monokline Mischkrystalle. Die Analysen fanden statt mittels Titrierung des Eisenvitriolgehalts mit $KMnO_4$-Lösung.

Rhombische Mischkrystalle (dem reinen Nickelvitriol ganz ähnlich)[1]).

Gewichtsprozente	
$FeSO_4 + 7aq$	$NiSO_4 + 7aq$
0	100
5·97	94·03
10·72	89·28
16·36	83·64
21·10 (Grenzwert)	78·90

Monokline Mischkrystalle (dem reinen Eisenvitriol ähnlich). Mit dem Reicherwerden an Nickelsulfat werden die Formen einfacher (flächenärmer), ohne jedoch die bei *FeCu*-Vitriol auftretenden reinen Pseudorhomboëder zu bilden. Bei dem maximalen $NiSO_4$-Gehalt tritt neben Prisma und Basis immer noch das oft stark entwickelte Orthodoma auf. Im letzten Falle sehen die Krystalle Oktaëdern auffallend ähnlich[2]).

Gewichtsprozente	
$FeSO_4 + 7aq$	$NiSO_4 + 7aq$
49·63 (Grenzwert)	50·37
57·04	42·96
65·34	34·66
77·18	22·82
89·32	10·68
100	0

Das Mischungsschema ist also:

0 — 21·10 Gewichtsprozent $FeSO_4 + 7aq$ (rhombische Mischkrystalle)
49·63—100 „ „ (monokline Mischkrystalle)

oder kürzer:

(rhombische Mischkrystalle) 21·10% $FeSO_4 + 7aq$ —— 50·37% $NiSO_4 + 7aq$ (monokline Mischkrystalle)

Es zeigt grosse Übereinstimmung mit dem Mischungsschema *MgFe*-Vitriol, wo die resp. Grenzen 18·69 und 53·52 sind[3]), weicht dagegen von dem Mischungsschema *Zn-Fe*-Vitriol (10·87 und 74·89)[4]) stark ab.

[1]) Sie bestanden, ebenso wie diese, hauptsächlich aus dem pseudoquadratischen Prisma mit pyramidaler Endigung. Domen sind an letzteren nur sehr untergeordnet entwickelt; dagegen kommen in der Vertikalzone noch Brachyprisma und Brachypinakoïd vor.

[2]) Man kann also sagen, dass die Formvereinfachung beim Eisenvitriol am stärksten stattfindet durch Beimischung von Kupfervitriol, dann folgen Zink- und Magnesiumvitriol. Am schwächsten ist sie bei Nickel- und fast null bei Kobaltvitriol.

[3]) Diese Zeitschr. **15**, 559. [4]) l. c. 561.

Ein Beispiel einer Mischung zweier verschieden hydratierten Vitriole giebt uns die Kombination:

Eisenvitriol-Manganvitriol ($FeSO_4 + 7aq$ [monoklin] — $MnSO_4 + 5aq$ [triklin]).

Weil der Manganvitriol bekanntlich zwischen 7° und 20° nur als Pentahydrat krystallisiert und die Krystallisationen meiner 9 gemischten Lösungen bei einer mittleren Temperatur von ca. 10° stattfanden (wechselnd zwischen 8° und 12°), zeigten die Mischungen auch nur blassrote, manganreiche, trikline Krystalle mit $5H_2O$ neben monoklinen, blassgrünen, eisenreichen mit $7H_2O$. Der Mischungstypus ist also vollkommen dem der früher untersuchten Kombination Eisenvitriol - Kupfervitriol analog [1]).

Die Mischungsverhältnisse zwischen *Fe*- und *Mn*-Vitriol sind früher von Rammelsberg [2]) beschrieben, welcher auffallenderweise rhombische *Mn*-reiche Mischkrystalle vom Tetrahydrat neben monoklinen *Fe*-reichen von Heptahydrat fand. Dies veranlasste mich, die *Mn*-reichen Mischkrystalle auf den Wassergehalt zu prüfen. Ich fand diese jedoch stets als Pentahydrat.

Die Analysen der Mischkrystalle, welche grosse, schöne, homogene Individuen bildeten, geschahen mittels Titrieren mit $KMnO_4$-Lösung.

Monokline Mischkrystalle. Blassgrüne Krystalle von der Form des Eisenvitriols [3]).

Gewichtsprozente

$MnSO_4 + 7aq$	$FeSO_4 + 7aq$
0	100
8·63	91·37
12·96	87·04
22·25	77·75
30·07	69·93
44·75	55·25
57·48	42·52
64·44	35·56
72·60 (Grenzwert)	27·40

Trikline Mischkrystalle. Blassrote Krystalle von der Form des $MnSO_4 + 5aq$.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 562.

[2]) Pogg. Ann. **91**, 340. 1854.

[3]) Zu bemerken ist, dass die Formvereinfachung zu Pseudorhomboëdern hier nur schwach auftritt, so dass die Mischkrystalle fast ebenso flächenreich sind, wie der reine Eisenvitriol.

Gewichtsprozente	
$MnSO_4 + 5aq$	$FeSO_4 + 5aq$
92·62 (Grenzwert)	7·38
95·33	4·67
98·30	1·70
100	0

Das Mischungsschema ist also:

0 — 72·60 Gewichtsprozente $MnSO_4 + 7aq$ (monokline Mischkrystalle)
92·62—100 „ $MnSO_4 + 5aq$ (trikline Mischkrystalle)

oder kürzer:

(monokline Mischkrystalle) 72·60% $MnSO_4 + 7aq$ —— 7·38% $FeSO_4 + 5aq$ (trikline Mischkrystalle)

Eine der interessantesten Kombinationen bei den Vitriolen ist die zwischen Kupfer- und Manganvitriol. Beide werden allgemein als echt isomorph angegeben und sind es auch wohl. Die chemische Zusammensetzung ist eine ähnliche, indem beide Pentahydrate bilden: $CuSO_4 + 5aq$ und $MnSO_4 + 5aq$. Die Krystallform bietet ebenfalls eine fast vollkommene Analogie dar: beide sind triklin, haben ähnliche Krystallwinkel und Habitus und übereinstimmende Axenverhältnisse. Nach Rammelsberg[1]) sind diese:

$CuSO_4 + 5aq$ $a:b:c = 0·5261:1:0·5623$ $\alpha = 112^\circ 48'$ $\beta = 109^\circ 49'$ $\gamma = 92^\circ 54'$,
$MnSO_4 + 5aq$ $a:b:c = 0·5449:1:0·5268$ $\alpha = 113^\circ\ 5'$ $\beta = 109^\circ 44'$ $\gamma = 94^\circ\ 0'$,

während sie nach Rammelsberg[2]) auch isomorphe Mischungen bilden, welche ebenfalls von Weltzien[3]) und Schäuffele[4]) erhalten wurden.

Ich dachte also nichts anderes, als hier ein Beispiel einer echt isomorphen, vollkommen geschlossenen Mischungsreihe zu erhalten. Die Wirklichkeit zeigte jedoch etwas ganz anderes. Nachdem ich die neun Mischungen der gesättigten Lösungen 9 : 1, 8 : 2 etc. nach geringer Einengung in der Wärme mehrere Tage sich selbst überlassen hatte, zeigten die beiden äussersten Mischungen zwar Mischkrystalle, welche mit den reinen Vitriolen übereinstimmten (triklin und schiefwinklig wie Kupfervitriol), die mittleren Mischungen jedoch ganz abweichende, indem hier die davon ganz verschiedenen monoklinen Pseudorhomboëder auftraten, die mir schon bei *FeCu*-, *ZnCu*- und *MgCu*-Vitriol bekannt waren. Sie traten in besonderer Grösse und Schönheit auf, bestanden nur aus Prisma und Basis und waren nach der letzten tafelförmig entwickelt.

[1]) Krystallogr.-physik. Chemie **1**, 422. 432. 1881.
[2]) Pogg. Ann. **91**, 321.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **91**, 293.
[4]) Jahresber. 1852, 340.

Es war also sehr wahrscheinlich, dass diese nicht wie die äussersten Mischkrystalle Pentahydrate waren, sondern Heptahydrate.

Eine Wasserbestimmung an einem grossen, klaren und optisch homogenen Pseudorhomboëder bestätigte dies vollkommen.

Ein 3·80% metallisches *Cu* (durch spätere Reduktion mit metallischem Zink erhalten) enthaltender Krystall wurde bei schwacher Rotglut im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht erhitzt.

H_2O-gehalt:
Gef.: 44·88%, Ber.: 45·35% (als Heptahydrat.)

Als Pentahydrat berechnet würde es nur 37·15% enthalten.

Dass die Pseudorhomboëder des $(MnCu)SO_4 + 7aq$ wirklich mit Eisenvitriol isomorph sind, liess sich ohne Krystallwinkelmessung überzeugend beweisen, indem man ein sehr kleines Pseudorhomboëder oder ein durch Spaltung erhaltenes Fragment (die monoklinen Pseudorhomboëder brechen bekanntlich fast ebenso schön wie Kalkspat nach den drei Krystallflächen, obwohl sie nach ∞P und oP nicht ganz gleich vollkommen spaltbar sind) in einen breiten Tropfen konzentrierter Eisenvitriollösung unter das Mikroskop bringt[1]). Nicht bloss wächst das Pseudorhomboëder parallelflächig fort, sondern das ganze Gebilde, also sowohl der blassblaue *MnCu*-Vitriolkern wie die blassgrüne *Fe*-Vitriolhülle löschen gleichzeitig zwischen gekreuzten Nicols aus. Die vollkommene Isomorphie ist hiermit also wohl bewiesen.

Jetzt wurde von mir der Wassergehalt der in den äussersten Lösungen entstandenen Mischkrystalle bestimmt.

Ein nach späterer Kupferbestimmung 91·05% $CuSO_4 + 5aq$ und 8·95% $MnSO_4 + 5aq$ enthaltender Krystall, welcher im Habitus vollkommen mit dem schiefwinkligen reinen Kupfervitriol übereinstimmte, wurde bis zum konstanten Gewicht in schwacher Glühhitze erhitzt.

H_2O-gehalt;
Gef.: 35·8% Ber.: 36·2% (als Pentahydrat).

Ein sehr *Cu*-armer Mischkrystall (nur 1·34% $CuSO_4 + 5aq$ und 98·66% $MnSO_4 + 5aq$ enthaltend) ergab:

H_2O-gehalt:
Gef.: 36·9% Ber.: 37·3% (als Pentahydrat).

---

[1]) Diese Methode des parallelen Umkrystallisierens, welche Mitscherlich zuerst bei Pseudorhomboëdern von *ZnCu*-Vitriol in *Fe*-Vitriollösung anwendete [Dessen Lehrbuch (2. Aufl., 1843), II, 2, S. 197; von mir erwähnt in Dieser Zeitschr. **15**, 572], und welche dem Fortkrystallisieren des Kalkspats in $NaNO_3$-Lösung analog ist, lässt sich auch bei den übrigen monoklinen Heptahydraten anwenden. Durch den Nachweis des parallelen Auslöschens von Kern und Hülle in polarisiertem Licht erhält sie nämlich eine weit grössere Schärfe und Beweiskraft.

Es ist hiermit also wohl bewiesen, dass wir bei der Kombination *Cu-Mn*-Vitriol nicht mit einer ununterbrochenen Mischungsreihe, sondern mit einer mittleren Reihe Mischkrystalle mit abweichendem Krystallwassergehalt zu thun haben.

Wie zu erwarten ist sie an beiden Seiten durch eine Lücke von den extremen Mischkrystallen getrennt.

Die nähere Untersuchung ergab Folgendes (die Zusammensetzung wurde ermittelt durch Bestimmung des Kupfers als metallisches *Cu* durch Reduktion mittels chemisch reinen *Zn*):

Trikline Mischkrystalle (*Cu*-armes Pentahydrat), dem reinen $MnSO_4 + 5aq$ ganz ähnlich.

Gewichtsprozente

$CuSO_4 + 5aq$	$MnSO_4 + 5aq$
0	100
1·34	98·66
2·18 (Grenzwert)	97·82

Monokline Mischkrystalle, blassblaue Pseudorhomboëder (Heptahydrat), isomorph mit Eisenvitriol.

Gewichtsprozente

$CuSO_4 + 7aq$	$MnSO_4 + 7aq$
5·11 (Grenzwert)	94·89
9·43	90·57
12·05	87·95
17·10	82·90
21·49	78·51
29·68	70·32
33·60	66·40
38·52 (Grenzwert)	61·48

Trikline Mischkrystalle (*Cu*-reiches Pentahydrat). Dunkelblaue Krystalle, dem reinen Kupfervitriol ganz ähnlich.

Gewichtsprozente

$CuSO_4 + 5aq$	$MnSO_4 + 5aq$
91·05 (Grenzwert)	8.95
96·80	3·20
100	0

Das Mischungsschema ist also:

Mn-Cu-Vitriol.

0 — 2·18	Gewichtsprozente	$CuSO_4 + 5aq$	trikline	Mischkrystalle
5·11— 38·52	„	$CuSO_4 + 7aq$	monokline	„
91·05—100	„	$CuSO_4 + 5aq$	trikline	„

oder kürzer:

$$\left(\begin{array}{c}\text{trikline}\\ \text{Mischkrystalle}\end{array}\right) \begin{array}{c}2{\cdot}18\,\%\\ CuSO_4 + 5\,aq\end{array} - \left[\begin{array}{c}5{\cdot}11-38{\cdot}52\,\%\\ CuSO_4 + 7\,aq\\ \text{monokl. Mischkr.}\end{array}\right] - \begin{array}{c}8{\cdot}95\,\%\\ MnSO_4 + 5\,aq\end{array} \left(\begin{array}{c}\text{trikline}\\ \text{Mischkryst.}\end{array}\right)$$

Wir haben hier also einen den früher beschriebenen [1]) Kombinationen *Zn-Cu*-Vitriol und *Mg-Cu*-Vitriol in betreff der mittleren Mischungsreihe eines abweichenden Hydrats analogen Fall [2]). Für die Erklärung dieser bei einer echt isomorphen Reihe unerwarteten und wohl zum ersten Male nachgewiesenen Erscheinung [3]) habe ich auch wieder die frühere [4]) Annahme, dass durch das Lösen des *Mn*-Vitriols in einer gesättigten *Cu*-Vitriollösung [5]) ein Zustand erzeugt wird, welcher mit Übersättigung vergleichbar ist und ebenso wie diese zur Folge hat, dass ein abweichendes (und wahrscheinlich fast immer wasserreicheres [6])) Hydrat auskrystallisiert als aus den beiden reinen Lösungen.

Schliesslich erlaube ich mir bei dieser Gelegenheit zu betonen, wie notwendig es ist, immer die Mischungsversuche anzustellen. Sogar bei angeblich echt isomorphen Körpern, wobei es eigentlich unnötig erscheint. Man erhält hierbei oft ganz andere Resultate als die erwarteten. Ein zweites Beispiel lieferten die früher von mir untersuchten Mischungen zwischen KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$, wo man anstatt der erwarteten geschlossenen Mischungsreihe und statt Mischkrystallen, welche ebenso gross waren wie die der Endglieder, nur warzenförmige Mischkrystalle in der Nähe der beiden Extremen antraf, welche durch eine grosse Lücke getrennt waren.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 571—578.

[2]) Dennoch stellt sie einen besonderen Mischungstypus dar: Isomorphe Mischung mit abweichend hydratisierten Mischkrystallen in der Mitte (Typus V), welcher sich zu den früher (Diese Zeitschrift **15**, 555) erwähnten vier Typen gesellt.

[3]) Meine frühere Behauptung (l. c. 577), dass diese Erscheinung nur bei ungleicher Hydratisierung der Endglieder auftreten kann, wird also hiermit hinfällig.

[4]) l. c. 577.

[5]) Trocknes Pulver von *Mn*-Vitriol löst sich reichlich in einer gesättigten *Cu*-Vitriollösung. Ebenfalls muss man die Mischung beider bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen beträchtlich einengen, ehe sie für die Mischkrystalle gesättigt ist. Es sind also in dieser gemischten Lösung in einem bestimmten Volum mehr Salzteilchen vorhanden, als in der ursprünglichen gesättigten reinen Lösung.

[6]) Auch aus einer echten übersättigten Lösung krystallisiert wohl meistens ein wasserreicheres Hydrat aus, als aus einer gesättigten. (Natürlich ist hier nur von freiwilliger Krystallisation die Rede und nicht von durch Hineinbringen isomorpher Krystalle künstlich hervorgerufenen Hydraten, wie z. B. Lecoq de Boisbaudran aus übersättigten Lösungen sehr verschiedene Hydrate (auch wasserärmeren) herauskrystallisiert bekam.)

Einigermassen auffallend ist es, dass die früheren Beobachter der *MnCu*-Vitriolmischungen die immer auftretende und sehr auffallend abweichende mittlere Mischkrystalle nicht beobachtet zu haben scheinen[1]).

Es mögen nachträglich noch einige Ergänzungen zu der von mir in meiner vorigen Arbeit gegebenen historischen Übersicht der Untersuchungen der Vitriole gegeben werden.

Der Streit, ob die gemischten Vitriole isomorphe Mischungen oder chemische Verbindungen bilden, ist schon 1818 geführt worden, jedoch nur sehr vorübergehend. Wollaston[2]) meinte, dass Krystalle, welche so ideal durchsichtig waren, wie die gemischten Vitriole von *Cu*, *Fe* und *Zn* es sind, unmöglich Mischungen sein könnten, sondern betrachtet sie als chemische Verbindungen[3]). Dies wurde jedoch sofort von Beudant[4]) bestritten, welcher sie für echte Mischungen nach wechselnden Verhältnissen erklärte. Um jedoch diese innigen Mischungen von mechanischen Mischungen, wie die mit Quarzkörnern gemischten Kalkspatkrystalle von Fontainebleau zu unterscheiden, nannte er erstere „chemische Mischungen“ (mélanges chimiques), ein nicht gerade sehr glücklicher Name, der auch keinen Eingang gefunden hat und später durch den bezeichnenderen Mitscherlichschen Namen „isomorphe Mischungen“ ersetzt wurde.

Nachdem seit der berühmten Mitscherlichschen Arbeit (1819) ein ziemlich grosser Zeitraum (16 Jahre) vergangen war[5]), erschienen erst im Jahre 1835 und in den folgenden Jahren mehrere Untersuchungen der gemischten Vitriole, welche jedoch merkwürdigerweise fast sämtlich für

---

[1]) Rammelsberg, Schäuffele und Weltzien erwähnen sie nicht.

[2]) Ann. chim. phys. 7, 397. 1818.

[3]) Diese eigentümliche Ansicht, dass die optische Homogenität gegen die Deutung als Mischungen sprechen würde, trifft man sogar in neuester Zeit wiederum an. So sagt z. B. J. M. Thomson (Brit. Ass. Report 1877, S. 209): „At the same time there was evidence, that these crystalls (nämlich die monoklinen Mischkrystalle von $NiSO_4 + K_2SO_4 + 6aq$ und $CoSO_4 + K_2SO_4 + 6aq$) could not be regarded as mere mixtures, for the dichroïsm exhibited by them showed, that the composition of each was uniform throughout.“ Dieser Forscher scheint also den gleichmässigen optischen Charakter und die daraus hervorgehende gleichmässige chemische Zusammensetzung der Krystalle als in Widerspruch mit ihrer Auffassung als Mischungen zu betrachten. Da, obwohl nicht sehr wahrscheinlich, vielleicht eine solche irrtümliche Meinung mehr vorkommen möchte, erlaube ich mir sie hier zu erwähnen.

[4]) Ann. chim. phys. 7, 403. 1818.

[5]) Abgesehen von zwei unbedeutenden Notizen von Liebig über *CoCu*-Vitriol (1825) und von Ficinus über *FeCu*-Vitriol (1827).

die Auffassung der Zusammensetzung nach einfachen Molekularverhältnissen sprachen. So z. B. Bette (1835), Winkelblech (1835), Pierre (1846), Lefort (1848), Schäuffele (1849 und 1852) und nach ihnen die wichtigen Arbeiten von Rammelsberg (1854), Weltzien (1854), Vohl (1855), Schiff (1858), Wohlwill (1860), v. Hauer (1865).

Die „einfachen Verhältnisse" dieser Forscher lassen sich hauptsächlich zu den folgenden Typen zurückführen:

a. Molekularverhältnis 1 : 1	$ZnSO_4 + MgSO_4 + 14 aq$ (Pierre),
	$FeSO_4 + MgSO_4 + 14 aq$ (Vohl),
	$CuSO_4 + MgSO_4 + 14 aq$ (Vohl),
	$ZnSO_4 + NiSO_4 + 14 aq$ (Pierre).
b. Molekularverhältnis 1 : 2	$CuSO_4 + 2 MgSO_4 + 21 aq$ (von Hauer),
	$CuSO_4 + 2 ZnSO_4 + 21 aq$ „
	$CuSO_4 + 2 FeSO_4 + 21 aq$ „
	$CuSO_4 + 2 NiSO_4 + 21 aq$ „
	$CuSO_4 + 2 CoSO_4 + 21 aq$ (v. Hauer, Etard).
c. Molekularverhältnis 1 : 3	$CuSO_4 + 3 FeSO_4 + 28 aq$ (Lefort),
	$CuSO_4 + 3 ZnSO_4 + 28 aq$ „
d. Molekularverhältnis 1 : 4	$CuSO_4 + 4 ZnSO_4 + 35 aq$ (Wollaston).

Man kann angesichts dieser Resultate ein gewisses Staunen nicht unterdrücken; es macht den Eindruck, als ob jeder Forscher sein privates Doppelsalz besässe, was er jedesmal wiederum antrifft. So findet z. B. Lefort das Verhältnis 1 : 3 nicht nur bei zwei unreinen Handelsvitriolen (dem sog. Salzburger und Cyprischen Vitriol), sondern er erhielt dasselbe Verhältnis auch wiederum bei absichtlich dargestellten Mischungen der Vitriole. Ein Resultat, welches auch immer unverändert in die chemischen Lehrbücher übergenommen wird [1]).

Erst in den letzten Jahren ist besonders durch die Dufetschen Untersuchungen, welcher Forscher sehr richtig immer (für die Änderung der optischen Konstanten) die ganze Reihe zwischen den Extremen untersuchte, und so den Nachweis der Kontinuität der Mischungen lieferte, allen alten Ansichten der „bevorzugten einfachen Mischungsverhältnisse" ein Ende gemacht.

Dass neben dieser jetzt wohl allgemein angenommenen Ansicht dennoch der alte Gedanke der einfachen Molekularverhältnisse wiederum emporgewachsen ist, zeigte ich das vorige Mal. Möchte ich durch meine Untersuchungen einigermassen dazu beigetragen haben, diesen Irrtum endgültig zu beseitigen [2]), so hoffe ich keine überflüssige Arbeit verrichtet zu haben.

[1]) z. B. in Graham-Otto, **3**, 872. 1884.

[2]) Leider kommt sie noch in allen jetzigen Lehrbüchern vor, z. B. sogar in der neuesten Auflage von Graham-Otto, **3**, 790. 1884, wo zu lesen steht, dass

Schliesslich sei es mir erlaubt, hier die Litteratur über die Vitriole und ihre Mischungen zu geben[1]).

A. Ältere Litteratur (vor und mit Mitscherlich).

Anfang 15. Jahrh. Basilius Valentinus (citiert in Kopps Geschichte der Chemie **4**, 170).
1725. Henkel, Pyritologia oder Kieshistorie (1725), S. 418 u. 854.
1753. J. G. Wallerius, Mineralogie.
1758. Cronstedt, Mineralogie.
1768. C. von Linné[2]). Systema Naturae. 3. Band.
1769. Monnet, Traité de la Vitriolisation et de l'Alunisation (1769). Préface. V.
1772. Romé de l'Isle, Essai de Cristallographie, S. 68.
1783. „ Cristallographie (2. Édit.) **1**, 305 ff.
1790. Link, Crells chemische Annalen 1790, **1**, 32.
1796. „ „ „ „ 1796, **1**, 31.
1801. N. Leblanc, De la Cristallotechnie. Bull. soc. philomat. **50**, 11. 1801.
1802. „ Journ. de physique **55**, 300—313. 1802.
1809. Bernhardi. Gehlens Journ. **8**, 360—423.
1817. Beudant, Ann. de chim. phys. **4**, 12. 72 1817.
1818. „ Ibid. **7**, 399 1818.
1818. Wollaston, Ann. de chim. phys. **7**, 393. 1818.
1819. Brochant de Villiers, „De la cristallisation“ im Dictionnaire des sciences naturelles. Strassburg 1819.
1819. E. Mitscherlich, Abhandl. Berl. Akad. 9. Dezbr. 1819.
1820. „ Ann. de chim. phys. **14**, 172—190.
1821. „ „ **19**, 350—419.

B. Jüngere Litteratur (nach Mitscherlich).

1825. J. Liebig, Schweigg. Journ. **47**, 495. 1825.
1827. Ficinus, Kastn. Arch. **10**, 484. 1827.
1835. Winkelblech, Ann. der Chemie u. Pharm. **13**, 148. 235. — Journ. f. prakt. Chemie **6**, 62. 1835.
1835. Bette, Ann. der Chemie u. Pharm. **14**, 284. 1835.
1835. Berzelius, Jahresbericht **16**, 149.
1837. Heeren, Journ. f. prakt. Chemie **11**, 378. 1837.
1841. Karsten, Sitz.-B. d. k. Akad. Berlin 1841.
1846. J. Pierre, Ann. chim. phys. **16**, 253. 1846.

Zn-Vitriol mit *Mg*-, *Ni*-, *Co*-, *Fe*-Vitriol zwar isomorphe Mischungen bildet, „aber auch gemischte Salze giebt, welche die einfachen Salze in einfachen Äquivalentverhältnissen enthalten, wie 1 : 1, 1 : 2 etc.“ Möchten solche Ansichten doch endlich aus den Lehrbüchern verschwinden und sich nicht von der einen Auflage in die andere hinüberschleppen!

[1]) Nur sind einige rein krystallographische Beschreibungen nicht erwähnt. Es sei hierfür auf die sehr vollständige Übersicht derselben in Arzrunis Physik. Chem. der Krystalle (1893) S. 44—45 verwiesen.

[2]) Linné, Cronstadt und Wallerius citiert in Wohlwill, Dissertat. (1860).

1848 Lefort, Ann. chim. phys. **23, 95.** 1848.
1848. Nicklès, Ann. chim. phys. **23,** 104. 1848.
1849. Schäuffele, Journ. de Pharm. et de Chimie **18.** 1849.
1852. „ Ibid. **21.** 1852. — Journ. f. prakt. Chem. **55,** 371. 1852.
1854. Rammelsberg, Pogg. Ann. **91,** 321. 1854.
1854. Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **91,** 293. 1854.
1855. H. Vohl, „ „ „ **94,** 57. 1855.
1856. Marignac, Ann. des Mines, **9,** 1. 1856.
1858. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **107,** 64. 1858.
1858. v. Kobell, Gelehrte Anzeigen 1858, Nr. 1.
1859. Pisani, Compt. rend. **48,** 807. 1859.
1860. Wohlwill, Ann. Chem. Pharm. **114,** 181. 1860.
1862. Sauber, „ „ „ **124,** 85. 1862.
1865. C. v. Hauer, Pogg. Ann. **125,** 635. 1865.
1865. Mollner, Berg- und Hüttenm. Zeitung **24,** 301. 1865.
1866. Tupputi, Ann. de chim. et de phys. **78,** 133. 1866.
1867. „ „ **79,** 153. 1867.
1867. Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. **8,** 5. 1867.
1869. „ Ann. de chim. et de phys. **18,** 246. 1869.
1877. J. M. Thomson, British Assoc. Report. 209. 1877.
1878. H. Dufet, Bull. soc. min. **1,** 60. 1878.
1878. v. Kobell, Ber. der Münchener Akad. d. Wiss., 2. Novbr. 1878.
1879. V. v. Zepharovich, Sitz.-Ber. der Wiener Akad. **79,** 186. 1879.
1879. H. Dufet, Bull. soc. min. **2,** 140. 1879.
1880. „ „ **3,** 180. 194. 1880.
1883. Jannettaz, Bull. soc. min. **6,** 2. 1883.
1886. Pickering und Aston, Journ. chem. soc. **49,** 123. 1886.
1889. H. Dufet, Bull. soc. min. **11,** 219. 1888.
1889. „ „ **12,** 22. 1889.
1889. Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. min. **12,** 55. 1889.
1889. J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie **3,** 534. 1889.
1894. „ „ **15,** 548. 1894.
1895. „ „ **16,** 577. 1895.

§ 2.

Das Kadmium wird bekanntlich immer zu den Metallen der Zinkreihe (*Mg*, *Zn*, *Fe*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cu*) gerechnet, und auch in isomorpher Hinsicht vollkommen hiermit analog erklärt.

Obwohl vieles hierfür spricht und die Sache im ganzen auch wahrscheinlich ist, muss man dennoch eingestehen, dass eine absichtliche Untersuchung der Isomorphieverhältnisse der *Cd*-Salze zu den Salzen der *Zn*-Reihe noch niemals stattgefunden hat, ja man könnte sogar, wenn man die entgegengesetzte Ansicht vertreten wollte, manches anführen, was für letztere spräche.

Erstens, was die Krystallformen der *Cd*-Salze betrifft, so sind diese

sehr abweichend von den übrigen, ja sogar ihr Krystallwassergehalt weicht beträchtlich ab.

Während bei allen Sulfaten der *Mg*-Metalle bei gewöhnlicher Temperatur das Heptahydrat und Pentahydrat die bevorzugten sind[1]), hat Kadmiumsulfat die komplizierte Formel: $CdSO_4 + 2^2/_3 H_2O$, welche bei keinem anderen Vitriole der *Mg*-Gruppe vorkommt. Das Chlorid hat 2 Mol. H_2O ($CdCl_2 + 2aq$) und stimmt deshalb fast mehr mit den Chloriden der Baryummetalle, wie $BaCl_2 + 2aq$, überein, als mit denen der *Mg*-Gruppe, welche meistens mit 4 und $6aq$ krystallisieren[2]) ($FeCl_2 + 4aq$, $MnCl_2 + 4aq$, $MgCl_2 + 6aq$, $NiCl_2 + 6aq$, $CoCl_2 + 6aq$). Man ist also vollkommen im unsicheren, ob das *Cd* hier zu der *Ba*-Gruppe oder zu der *Zn*-Gruppe gehört[3]).

Einige Forscher, z. B. Fock (Kryst.-chem. Tabellen S. 13) stellen sogar das (monokline) $CdCl_2 + 2aq$ mit dem (monoklinen) $BaCl_2 + 2aq$ in eine Gruppe, ebenso wie er CdJ_2 und PbJ_2 (beide hexagonale Blättchen bildend) vereinigt.

Kadmiumnitrat krystallisiert mit $4H_2O$, also vollkommen abweichend von den Nitraten der *Mg*-Reihe, welche fast sämtlich mit $6aq$ krystallisieren, und stimmt mehr überein mit den Nitraten der Baryumgruppe, $CaN_2O_6 + 4aq$, $SrN_2O_6 + 4aq$.

Wir haben also nicht bloss kein einziges Beispiel einer direkten Isomorphie zwischen einem Kadmiumsalz und einem Salze der *Mg*-Reihe[4]),

---

[1]) Erst bei höheren Temperaturen bilden sich die wasserärmeren Hydrate.

[2]) Nur Kupferchlorid bildet $CuCl_2 + 2aq$. Unsicher ist $CoCl_2 + 2aq$.

[3]) Es möge bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, dass zwischen den in hexagonalen Blättchen krystallisierenden Verbindungen CdJ_2, PbJ_2, CdS, CdO, AgJ (siehe Fock, Tabellen S. 13, und Rammelsberg, Kryst. Ch. **1**, 305) nicht bloss kein Isomorphismus, sondern auch überhaupt keine morphotropen Beziehungen bestehen. Dass nach Nordenskjöld die Hauptaxen *c* von AgJ, PbJ_2 und CdJ_2 nahezu in dem einfachen Verhältnis 6 : 5 : 4 stehen (Rammelsberg l. c.) ist kein Beweis hierfür. Abgesehen davon, dass oben genannte fünf Verbindungen einfache (2- bis 3-atomige) sind, also das hexagonale System hier etwas ganz gewöhnliches ist, sind überhaupt unter den krystallisierten Körpern hexagonale Blättchen eine so überaus häufige Form, dass weitere Spekulationen mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung sich fast von selbst verbieten. Man sollte nur alle bis jetzt bekannten, in hexagonalen Tafeln auftretenden chemischen Verbindungen zusammen zählen! Man würde eine sehr grosse Zahl bekommen von allerlei chemischen Zusammensetzungen. Sucht man sich hieraus die chemisch analogen zusammen, so kann man nämlich bei diesen wiederum alles beweisen, was man will, und hierunter mehrere Fälle von Isomorphie und Morphotropie recht leicht, aber nach meiner Ansicht nicht überzeugend, nachweisen.

[4]) Es möge hier nochmals betont werden, dass hierbei nur von einfachen

sondern man würde leicht viel mehr Analogien entdecken sowohl im Krystallsystem als auch im Wassergehalt zwischen *Cd*-Salzen und Salzen der *Ba*-Gruppe.

Die hier so hochnotwendigen und einzig überzeugenden Mischungsversuche sind — wie gesagt — niemals gemacht worden.

Es war dies für mich Veranlassung, einige dieser Versuche anzustellen. Besonders wurde hierzu das Kadmiumsulfat, welches leicht sehr grosse und reine Krystalle bildet, gewählt, als besonders geeignet zu Mischungsversuchen mit den Vitriolen der Zinkreihe.

Kadmiumsulfat wird bekanntlich als mit $2^2/_3$ Molekülen H_2O krystallisierend angegeben. Rammelsberg[1]) gab ursprünglich die Formel $CdSO_4 + 3H_2O$. Später bestimmte C. v. Hauer[2]) den Wassergehalt zu $2^2/_3 H_2O$, was er nachher nochmals bestätigte[3]). Auch Rammelsberg nahm schliesslich diese Formel als die richtige an[4]) und giebt auch in seinem Handbuch der krystall.-physik. Chemie[5]) (1881) das monokline Kadmiumsulfat als $3\,CdSO_4 + 8H_2O$ an[6]).

Ich muss gestehen, dass mir diese komplizierte Formel für ein Salz, welches in so schönen, grossen und klaren Krystallen auftritt[7]), immer

Salzen die Rede ist, weil nur diese überzeugende Kraft haben. Weder die sehr einfachen Verbindungen noch die komplizierteren besitzen diese. So sind z. B. die Übereinstimmungen zwischen hexagonalem *Cd* und *Zn*, zwischen den regulären CdO und MgO, oder zwischen den hexagonalen CdS und ZnS (Wurtzit), oder zwischen den hexagonalen CdJ_2 und $FeCl_2$ alle nicht überzeugend, wenn man an der Isomorphie der Salze des *Cd* und der *Zn*-Metalle zweifelt, indem jene einfache (ein-, zwei- und dreiatomige) Verbindungen sind, welche bekanntlich fast ausnahmslos entweder regulär oder hexagonal krystallisieren. Ebensowenig haben komplizierte Verbindungen, wie z. B. Doppelsalze, viel Beweiskraft, z. B. die beiden regulären Doppelcyanide $2\,KCy + CdCy_2$ und $2\,KCy + ZnCy_2$, denn auch das analoge Kaliumquecksilbercyanid $2\,KCy + HgCy_2$ krystallisiert regulär, obwohl *Hg*-Salze ganz entschieden nicht isomorph sind, mit *Zn*- und *Cd*-Salzen. — Nur die Isomorphieverhältnisse der einfachen Salze (Vitriole, wasserhaltige Halogenide, Nitrate etc.) haben hier überzeugende Kraft, und wenn hierbei — wie gerade hier im Fall der Salze des *Cd* und der andern *Mg*-Metalle — die Übereinstimmung in der Form fehlt oder die Hydrate sehr abweichend sind, ist das einzige überzeugende Mittel der Nachweis der innigen Mischung zwischen den einfachen Salzen.

[1]) Pogg. Ann. **94**, 507.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **64**, 477.

[3]) Ber. d. Wiener Akad. **25**, 135.

[4]) Jahresber. f. Chemie 1857, S. 219.

[5]) Band **1**, 435.

[6]) Vielleicht mit Hinsicht auf die „Analogie" mit dem Didymsulfat (siehe später S. 593, Anm. 6).

[7]) Kadmiumsulfat bildet leicht (sogar aus wenig Mutterlauge) centimetergrosse

zweifelhaft vorgekommen ist. Ausserdem, weil dies in auffallendem Kontrast steht zu den Hydraten der Sulfate der *Mg*-Reihe, die, wie verschieden ihr Gehalt an Krystallwasser auch sein möge, wie z. B. bei den $MnSO_4$ $(0, 1, 2, 3, 4, 5, 7\,Aq)$, doch immer ganze Moleküle H_2O besitzen und kein Beispiel einer derartigen Komplikation wie $2^2/_3 H_2O$ aufwiesen [1]). Schliesslich zeigt der von C. v. Hauer bestimmte Wassergehalt durchaus nicht genau den Wert $2^2/_3$ Mol., sondern die Zahlen von ihm und Rammelsberg schwanken zwischen $2^2/_3$ und 3 Mol.

$CdSO_4 + 2^2/_3$	v. Hauer	Rammelsberg	v. Hauer
18·75	18·97	19·16	18·94

Man würde also streng genommen eine noch kompliziertere Formel mit etwa $2^3/_4$ oder $2^{17}/_{24} H_2O$ annehmen müssen. Ob in einem solchen Falle eine Abrundung zu 3 Mol. nicht erlaubt wäre, kommt mir fraglich vor [2]).

Dies alles veranlasste mich, um, bevor ich die Mischungsverhältnisse des Kadmiumsulfats mit einigen Vitriolen der Zinkreihe studierte, nochmals den Krystallwassergehalt des ersteren zu bestimmen.

Weil die Kadmiumsulfatkrystalle, sowie sie aus einer neutralen, wässerigen Lösung entstehen, wie gesagt, gross, klar (einschlussfrei) und luftbeständig sind, hat man also die zwei gewöhnlichen Fehlerquellen bei der Bestimmung des Krystallwassers — Mutterlaugeeinschlüsse und Wasseranziehung — hier nicht zu befürchten.

Ausgesucht reine Krystalle von ungefähr Erbsengrösse wurden nach sorgfältiger Abtrocknung in Leinwand gewogen und in einem Platintiegel schwach geglüht. Die Entwässerung ging, wenn die Erhitzung ganz schwach angefangen und erst allmählich verstärkt wurde, ohne die geringste Dekrepitation äusserst scharf von statten [3]).

Krystallindividuen, welche sich jedoch vor den Vitriolen der Zinkreihe auszeichnen durch ihr langsames Wachstum. Hiermit steht wahrscheinlich die Klarheit und Reinheit der Krystalle in Verbindung; sie sind auffallend frei von Mutterlaugeeinschlüssen.

[1]) Das neuerdings von Wyrouboff (Bull. soc. min. **11**, 275. 1888) gemessene wasserärmere Kadmiumsulfat, welches sich bei höherer Temperatur aus der wässerigen Lösung abscheidet, ist nach ihm ein Monohydrat. Obwohl auch hier die H_2O-Bestimmung (8·56 und 8·28 statt 7·96) nicht genau stimmt mit der Berechnung, so ist doch die Abrundung auf die ganze Zahl vollkommen erlaubt.

[2]) Ich brauche wohl nicht zu betonen, dass hier bei Kadmiumsulfat nur die Rede ist von $2^2/_3$ und von 3 Mol. H_2O. Die von zwei anderen Forschern gefundenen Gehalte von $4H_2O$ (Stromeyer) und $2^1/_2 H_2O$ (H. Rose) kommen als ungenau nicht in Betracht.

[3]) Die Krystalle zerfielen bei dem Glühen nicht zu einem lockeren Pulver,

Krystalle abgewogen	1·0563 g
Gewicht nach einmaligem Glühen [1])	0·8551
„ „ zweimaligem „	0·8545
„ „ dreimaligem „	0·8530
„ „ viermaligem „	0·8532

Das Gewicht des Krystallwassers betrug also, indem man das Mittel zwischen beiden letzten Zahlen als das richtige annimmt:

1·0563 — 0·8531 = 0·2032 g

oder in Gewichtsprozenten 19·24 % H_2O.

Eine Wiederholung mit einer neuen Portion Krystalle ergab mir:

Krystalle abgewogen	1·0035 g
Gewicht nach langem Glühen	0·8110
„ „ nochmaligem Glühen	0·8105
„ „ letztmaligem „	0·8108.

Also:

Gewicht Krystallwasser = 1·0035 — 0·8107 = 0·1928 g

oder in Gewichtsprozenten 19·21 % H_2O.

Im Mittel kann man also 19·23 % H_2O annehmen.

Auch hier findet man also wiederum eine Zahl zwischen $2^2/_3 H_2O$ (18·75 %) und $3 H_2O$ (20·61 %). Allerdings steht sie am dichtesten bei $2^3/_4 H_2O$ (19·20 %), ich glaube jedoch, dass eine Abrundung zu $3 H_2O$ wohl erlaubt ist [2]), und werde ich auch später das wasserhaltige Kadmiumsulfat stets wie $CdSO_4 + 3 H_2O$ schreiben.

---

sondern behielten ihre frühere Form und wurden nur milchweiss und sehr hart; sie bildeten also „Pseudomorphosen" nach dem wasserhaltigen Sulfat. — Eine einzige Fehlerquelle war, dass sie während des Wägens leicht etwas Wasser anzogen. Um möglichst genau zu verfahren, bediente ich mich nicht wie gewöhnlich eines Exsikkators, sondern stellte den Tiegel noch etwas warm auf die Schale der Wage. Während des Abkühlens nimmt es nur wenig an Gewicht zu, später durch die Wasseranziehung nach der Abkühlung jedoch sehr rasch. Beide Perioden sind durch ein ziemlich grosses Zeitintervall getrennt, in welchem das Gewicht konstant bleibt. Dies wurde von mir als das richtige betrachtet. Besonders bei den späteren Wägungen, wenn man das Gewicht schon fast genau kennt, braucht man nur mit nicht arretierter Wage auf das Spiel des Zeigers zu achten, um den vorhin beschriebenen Zeitpunkt der Gewichtskonstanz genau zu treffen. Arbeitet man dagegen wie gewöhnlich mit Exsikkator, so findet während des auf die Schale Stellens und Wägens des kalten Tiegels immer Wasseranziehung statt und arbeitet man somit nicht so genau.

[1]) Jedesmal wurde ungefähr während 5 Minuten sehr schwach geglüht (nur der Boden des Tiegels war schwach rotglühend).

[2]) Auch mit Rücksicht auf die noch ziemlich schwankende Atomgewichtszahl des Kadmiums: 111·93 bis 112·36 (Ostwald, Allgem. Chemie 1, 61. 1891). Ich habe in obiger Berechnung mich der runden Zahl $Cd = 112$ bedient. — Jedoch braucht man überhaupt nur die Zahlen der gefundenen und berechneten H_2O-gehalte bei anderen Vitriolen zu vergleichen, welche oft viel stärker abweichen, um eine Abrundung auf $3 H_2O$ beim Kadmiumsulfat als vollkommen erlaubt zu betrachten.

Bei dieser Annahme liegt es nahe, dieses Salz mit analogen Trihydraten der übrigen Sulfate der *Mg*-reihe zu vergleichen.

Ein derartiges Trihydrat zeigt z. B. Kupfersulfat. Das $CuSO_4 + 3H_2O$, welches merkwürdigerweise in den chemischen Lehrbüchern[1]) nicht erwähnt wird, während es im Jahre 1870 von Scacchi[2]) aus einer mit Schwefelsäure versetzten Kupfervitriollösung in monoklinen Krystallen erhalten worden ist, welche von genanntem Forscher sogar gemessen worden sind, wie von Rammelsberg in seinem Handbuch der krystall. Chemie[3]) erwähnt wird. Obwohl die Trihydrate des Kadmiums und des Kupfers beide monoklin sind und also die Vermutung einer direkten Isomorphie zwischen beiden sofort auftritt, haben sie doch ein abweichendes Axenverhältnis:

$CdSO_4 + 3aq \quad a:b:c = 1{\cdot}2307:1:0{\cdot}8009 \quad \beta = 82^\circ 3'$[4]),
$CuSO_4 + 3aq \quad a:b:c = 0{\cdot}4322:1:0{\cdot}5523 \quad \beta = 83^\circ 35'$[5]).

Obwohl man auch hier wiederum beide Axenverhältnisse durch Multiplikation mit Faktoren „in Übereinstimmung bringen" kann, indem man bei dem Kupfersalz die Axen *a* und *c* vertauscht und jede mit 2 multipliziert und also bekommt:

$$CuSO_4 + 3aq \quad a:b:c = 1{\cdot}1046:1:0{\cdot}8644 \quad \beta = 83^\circ 35',$$

was einigermassen mit dem Axenverhältnisse des Kadmiumsalzes stimmt, so glaube ich doch, dass dies nicht erlaubt ist, indem die Krystallwinkel selbst nicht übereinstimmen.

Ich glaube also, dass es besser ist, beide Trihydrate des *Cd*- und *Cu*-Sulfats nur als isodimorph zu betrachten.

Was die Sulfate der übrigen Metalle der *Mg*-Reihe betrifft[6]), so trifft man Trihydrate nur an bei denen von Eisen und Mangan, welche durch Tem-

---

[1]) Weder Gmelin-Kraut (**3**, 629. 1875) noch Graham-Otto (**3**, 870. 1884) erwähnen es. Es ist allerdings in des letzteren Lehrbuch, jedoch nur als „amorpher Rückstand" des bis ca. 30° erhitzten Kupfervitriols erwähnt (nach Magnier de la Sourée, Compt. rend. **83**, 899).

[2]) Rendiconti del real. Accad. d. Scienzi di Napoli 1870.

[3]) **1**, 429. 1881.

[4]) Rammelsberg, Kryst. Chem. **1**, 436. 1881.

[5]) Ibid. **1**, 429.

[6]) Von Rammelsberg und Fock wird das Kadmiumsulfat mit dem Didymiumsulfat in eine Gruppe gestellt auf Grund der Übereinstimmung der chemischen Formeln und der Axenverhältnisse. Weil die Sache gerade eins der lehrreichsten Beispiele bildet, wie man die Isomorphie nach meiner Ansicht nicht anwenden soll, möge sie hier erwähnt werden. — Die alte Formel des Didymsulfats war $3\,DiSO_4 + 8\,aq$ und also vollständig dem Kadmiumsulfat $3\,CdSO_4 + 8\,aq$ analog. Später wurde auf Grund des Mendelejeffschen Vorschlags die Oxydule der Ceriummetalle statt CeO, LaO, DiO als Sesquioxyden Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3 ange-

peraturerhöhung oder Schwefelsäurezufügung in der neutralen Lösung entstanden. Krystallmessungen liegen nicht vor. Bei Zinksulfat giebt die mit H_2SO_4 versetzte Lösung Krystalle von $ZnSO_4 + 3^1/_2 aq$. Vielleicht ist dies ein Trihydrat. Vermutlich werden auch die übrigen *Mg*-Metalle (*Mg*, *Co*, *Ni*) Trihydrate bilden können.

Die Mischungsverhältnisse des Kadmiumsulfats mit den Sulfaten der *Mg*-Reihe sind merkwürdigerweise noch niemals untersucht, während

---

nommen, wodurch das Didymsulfat in $(Di_2)(SO_4)_3 + 8\,aq$ geändert wurde. Obwohl hiernach von Isomorphismus zwischen den *Di*- und *Cd*-Sulfaten keine Rede mehr sein konnte, weil das eine Metall tri- das andere bivalent war, so will dennoch Rammelsberg die „Analogie" zwischen $(Di_2)(SO_4)_3 + 8\,aq$ und $Cd_3(SO_4)_3 + 8\,aq$ aufrecht halten, weil krystallographische Beziehungen zwischen beiden Salzen bestehen. Betrachten wir nämlich die Axenverhältnisse, so ist:

beim *Cd*-Salz $a : b : c = 0{\cdot}7992 : 1 : 0{\cdot}690 \quad \beta = 62^\circ 2'$

„ *Di* „ $= 2{\cdot}9686 : 1 : 2{\cdot}006 \quad \beta = 61^\circ 52'$.

Es verhalten sich demnach:

die Axen a wie $1 : 3{\cdot}7$ oder nahe $1 : 4$

„ „ c „ $1 : 2{\cdot}9$ „ „ $1 : 3$.

Ändert man das Axenverhältnis des *Di*-Salzes um, so erhält man:

$a : b : c = 0{\cdot}7421 : 1 : 0{\cdot}6688 \quad \beta = 61^\circ 52'$

also ein dem des *Cd*-Salzes ziemlich analoges Axenverhältnis.

Dies veranlasst Rammelsberg, beide Salze als chemisch und krystallographisch analog zu erklären (vgl. sein Handbuch der kryst.-phys. Chem. **1**, 440—442. 1881). Sogar von Fock wird dem gefolgt, so dass man in dessen Tabellen (1890, S. 44) das Kadmiumsulfat vermisst bei den Sulfaten der Magnesiummetalle, sondern es in der Gesellschaft der Ceriummetallsulfate antrifft. Dennoch hatte sich Kopp schon im Jahre 1879 (Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 909) bestimmt gegen die Isomorphie der *Cd*- und *Di*-Sulfate erklärt, weil er keine isomorphe Mischungen zwischen beiden erhalten könnte, während dagegen leicht solche zwischen den Sulfaten des *Di*- und der anderen *Ce*-Metalle (*Y*, *Ce*, *La*) entstehen, so dass, besonders wenn man die Mischfähigkeit des *Cd*-Sulfats mit dem Eisen- und Kupfervitriol im Auge behält, von der Isomorphie zwischen *Cd*- und *Di*-Sulfaten keine Rede sein kann. Dennoch bleibt es ein ganz charakteristisches Beispiel, wie man durch Änderung sowohl der chemischen Formel als der Axenverhältnisse fast immer leicht Analogien schaffen kann, welche in Wirklichkeit durchaus nicht bestehen. Aller aufgewendete Scharfsinn ist hier umsonst. Der alte Vorwurf, dass man durch Isomorphie, auf diese Weise angewendet, alles beweisen kann, was man will, ist vollkommen verdient. Weiter sei hier nochmals auf das so notwendige der Vornahme des Mischungsversuchs hingewiesen. Der Nachweis der innigen Mischung giebt stets Resultate, welche vollkommen unabhängig sind sowohl von krystallographischen als auch von chemischen Spekulationen. Wäre der Koppsche Mischungsversuch anders ausgefallen und hätte er die Mischfähigkeit des *Cd*- und *Di*-Sulfats nachgewiesen, so würde dies eine Bestätigung der alten Auffassung des Didymoxyduls als *DiO* gewesen und hiermit die Mendelejeffsche Ansicht ge-

man Mischungen der letzteren unter sich fast in allen erdenklichen Kombinationen dargestellt hat. Um den Vorteil einer raschen und scharfen Analyse zu haben, wählte ich das Eisen- und das Kupfervitriol.

Kadmiumsulfat-Eisenvitriol ($CdSO_4 + 3aq$ — $FeSO_4 + 7aq$).

Es wurden die 9 Mischungen der gesättigten Lösungen der Krystallisation überlassen. Es bildeten sich in den zwei *Cd*-reichsten, 9 *Cd*, 1 *Fe* und 8 *Cd*, 2 *Fe*, farblose, reichfazettierte monokline Krystalle, die vollkommen dem reinen $CdSO_4 + 3aq$ ähnlich sahen, in den übrigen Lösungen dagegen die blassgrünen, ebenfalls monoklinen Krystalle des Heptahydrats, die vollkommen dem reinen Eisenvitriol entsprachen. Das Mischungsverhältnis ist also ein einfach isodimorphes und wird nicht durch zwischenliegende Hydrate kompliziert.

Die Analysen der beiden Arten Mischkrystalle, welche mittels Titrierung mit $KMnO_4$-Lösung stattfanden, ergaben folgendes:

Farblose Mischkrystalle (Trihydrat):

Gewichtsprozente	
$FeSO_4 + 3aq$	$CdSO_4 + 3aq$
0	100
0·18	99·82
0·26 (Grenzwert)	99·74

Die Mischkrystalle des Trihydrats bestanden also aus fast reinem Kadmiumsulfat. — 500 mg Krystalle des Trihydrats, welche sich neben blassgrünen Krystallen des Heptahydrats abgeschieden hatten, brauchten nur 0·4 ccm einer verdünnten $KMnO_4$-Lösung, was also 1·9 mg $FeSO_4 + 7aq$ oder 1·3 mg $FeSO_4 + 3aq$ entspricht, also ein Maximalgehalt von 0·26 % $FeSO_4 + 3aq$. Eine zweite Eisenbestimmung von Krystallen der ersten Lösung (9 *Cd*. 1 *Fe*), wo sich noch kein Heptahydrat gebildet hatte, gab einen kleineren Gehalt. Vielleicht würde man eisenreichere Mischkrystalle der Trihydrate erhalten, wenn man nicht — wie ich that — mit neutralen Lösungen arbeitete, sondern stark *HCl*- oder H_2SO_4-haltige Lösungen anwendete, wie solche, aus denen man das $FeSO_4 + 3aq$ dargestellt hat.

fallen sein, während er gerade jetzt als Bestätigung derselben aufgefast werden kann (z. B. Bunsen, Pogg. Ann. 128, 102). Zugleich möge noch darauf hingewiesen werden, dass krystallographische Spekulationen, welche ja fast immer so leicht zum Ziele führen, zwar bei der Behandlung der Isomorphie durch die Anwendung der nicht hoch genug anzuschlagenden Mischungsversuche korrigiert werden können, bei der Morphotropie jedoch, wo uns letzteres Mittel vollkommen fehlt, erst recht gefährlich werden können, indem hier der grössten Willkür Thür und Thor geöffnet wird.

Blassgrüne Mischkrystalle (Heptahydrat).

Gewichtsprozente	
$FeSO_4 + 7\,aq$	$CdSO_4 + 7\,aq$
51·08 (Grenzwert)	48·92
57·50	42·50
61·43	38·57
68·17	31·83
75·91	24·09
79·94	20·06
86·33	13·67
94·76	5·24
100	0

Die blassgrünen Mischkrystalle hatten die Form des Eisenvitriols; mit der Anreicherung an *Cd* trat wiederum die bekannte Erscheinung der Flächenverringerung auf, so dass z. B. die dicht bei dem Grenzwert stehenden Mischungen nur flache Pseudorhomboëder lieferten (aus ∞P und oP bestehend).

Recht merkwürdig war die Erscheinung des Trübewerdens der kadmiumreichen Krystalle, besonders derjenigen, welche dicht beim Grenzwert standen. Wenn man ein klares *Cd*-reiches Pseudorhomboëder in Wasser bringt (z. B. um es für die Titrierung mit $KMnO_4$ zu lösen), wird es sofort milchweiss und trübe. Eine ähnliche Trübung tritt oft schon in der Lösung der Mischkrystalle selber ein: klare Mischkrystalle waren oft nach einigen Tagen trübe geworden. Ich kann dies nicht anders erklären, als dadurch, dass das Heptahydrat des $CdSO_4$ sehr instabil ist und sich leicht spaltet in Trihydrat und freies Wasser. Dies findet besonders statt, wenn man das $CdSO_4 + 7\,aq$ durch Lösen in Wasser freilegt[1]. Hat einmal diese Umsetzung in einem Punkte des Mischkrystalles stattgefunden, so pflanzt sie sich durch den ganzen Krystall als Trübung fort, wie dies gewöhnlich bei labilen Modifikationen oder Hydraten der Fall ist.

Das Mischungsschema für die Kombination *CdFe*-Vitriol ist also:

0 — 0·26 Gewichtsprozente $FeSO_4 + 3\,aq$ (Mischkrystalle des Trihydrats, farblos, monoklin),

51·08—100 „ $FeSO_4 + 7\,aq$ (Mischkrystalle des Heptahydrats, blassgrün, monoklin).

[1]) Es ist dies zugleich ein merkwürdiges Beispiel dafür, dass in fester Lösung (als isomorphe Mischung) ein wasserreicheres Hydrat auftreten kann als in wässeriger Lösung.

oder kürzer:

(Monokline Mischkrystalle) 0·26 % $FeSO_4 + 3aq$ — 48·92 % $CdSO_4 + 7aq$ (Monokline Mischkrystalle).

Einen ganz analogen Fall bildet die Kombination Kadmiumsulfat-Kupfervitriol. Auch hier hat man nur zweierlei Art Mischkrystalle, die farblosen (monoklinen) *Cu*-armen des Trihydrats und die blauen (triklinen) *Cu*-reichen des Pentahydrats. Komplikation durch abweichende Hydrate tritt hier ebenfalls nicht auf[1]). Die Analysen fanden statt mittels Bestimmung des *Cu* im metallischen Zustande durch Reduktion mit chemisch reinem Zink.

Kadmiumsulfat-Kupfervitriol ($CdSO_4 + 3aq$ — $CuSO_4 + 5aq$).

Monokline Mischkrystalle (farblose Krystalle, denen des reinen $CdSO_4 + 3aq$ vollkommen ähnlich).

Gewichtsprozente	
$CuSO_4 + 3aq$	$CdSO_4 + 3aq$
0	100
0·25	99·75
0·55 (Grenzwert)	99·45

Mit Rücksicht auf die Existenz des vorhin erwähnten monoklinen Trihydrats des Kupfersulfats hätte man — auch im Falle es nicht direkt isomorph wäre mit dem monoklinen $CdSO_4 + 3aq$ — doch eine reichlichere Beimischung erwartet. Vielleicht würde ein Zusatz von freier Schwefelsäure zu der Lösung *Cu*-reichere Kadmiumsulfatkrystalle liefern, als die neutralen Lösungen, mit welchen ich arbeitete.

Trikline Mischkrystalle. Blaue Krystalle, denen des reinen Kupfervitrioles ganz ähnlich.

Gewichtsprozente	
$CuSO_4 + 5aq$	$CdSO_4 + 5aq$
98·29 (Grenzwert)	1·71
100	0

Das Mischungsschema für die Kombination *CdCu*-Vitriol wäre also:

0—0·55 Gewichtsprozente $CuSO_4 + 3aq$ Monokline Mischkrystalle,
98·29—100 „ $CuSO_4 + 5aq$ Trikline Mischkrystalle.

oder kürzer:

(Monokline Mischkrystalle) 0·55 % $CuSO_4 + 3aq$ — 1·71 % $CdSO_4 + 5aq$ (Trikline Mischkrystalle).

---

[1]) Es ist dies allerdings auffallend, weil sowohl Kadmium- als Kupfersulfat leicht als Heptahydrat auftreten können.

Hier fand also auch isomorphe Beimischung, obwohl nicht so reichlich wie bei den Eisenvitriol-Kadmiumsulfat-Mischungen, statt.

Als Endresultat glaube ich angeben zu können, dass das Kadmiumsulfat sich ganz entschieden mischt mit den Sulfaten der Magnesiumreihe und also trotz seines abweichenden Krystallwassergehalts bestimmt zu ihr gehört. Mag die isomorphe Beimischung an *Fe*- resp. *Cu*-Sulfat in den kadmiumreicheren Krystallen noch so geringfügig sein, so tritt in den eisenvitriolreichen Krystallen die Kadmiumsulfatbeimischung so kräftig und deutlich auf, dass an der Zugehörigkeit des *Cd* in die *Mg*-Reihe nicht zu zweifeln ist [1]).

In der Litteratur findet man ein „Doppelsalz" gleicher Moleküle *Mg*- und *Cd*-Sulfats als $MgSO_4 + CdSO_4 + 14 H_2O$ angegeben, welches von Schiff [2]) dargestellt wurde und nach ihm in „vierseitigen Säulen" auftritt. Obwohl ich diese Kombination nicht untersucht habe, glaube ich doch wohl kaum fehlzugreifen, wenn ich hierin eine isomorphe Mischung der Heptahydrate erblicke. Die von Schiff erhaltenen „Zusammensetzungen gleicher Moleküle" deuten vielleicht auf einen Grenzwert. Eine nähere Untersuchung wäre jedenfalls erwünscht.

Eine weitere Reihe Ausnahmen von der Regel, dass Bindung und Mischung sich gegenseitig ausschliessen, bilden die v. Hauerschen Doppelchloride des Kadmiums und der Zinkmetalle (*Mg, Mn, Fe, Co, Ni*) [3]). Ich bin mit ihrer Untersuchung beschäftigt. Weil jedoch dieselbe noch nicht abgeschlossen ist, muss ich die Publikation der Resultate für eine spätere Gelegenheit aufbewahren.

§ 3.

Von den übrigen Verbindungen isomorpher Körper [4]), welche die Litteratur enthalten, sind die wichtigsten die zwischen den vier Halogenen,

[1]) Dies wird ausserdem durch das Auftreten des monoklinen Doppelsalzes $CdSO_4 + K_2SO_4 + 6 aq$, welches zu der grossen Gruppe dieser isomorphen Doppelsalze gehört, schon sehr wahrscheinlich gemacht. Dennoch ist nicht zu vergessen, dass dieser Beweis mittels Doppelsalzes lange nicht die überzeugende Kraft der einfachen Salze besitzt.

[2]) Ann. chem. pharm. **104**, 325; **107**, 64.

[3]) Auf eine weitere Ausnahme möge hier aufmerksam gemacht werden. Es ist das Saundersche Magnesium-Mangandoppelchlorid (resp. -bromid) (Americ. Journ. **14**, 127; vergl. Dammer, Anorg. Chemie **3**, 255. 1894):

$$2 MnCl_2 + MgCl_2 + 12 H_2O,$$
$$2 MnBr_2 + MgBr_2 + 12 H_2O.$$

[4]) Nachträglich mögen zu der Liste in meiner vorigen Abhandlung noch folgende angebliche Verbindungen isomorpher Körper angeführt werden:

Chlor, Brom, Jod und Fluor und ihre Verbindungen mit den Metallen und Metalloïden.

Ich fand folgendes:

Chlorbrom $BrCl$	Gm.-Kr. **1**, 420; D. **1**, 536.
Monochlorjod JCl	Gm.-Kr. **1**, 416; D. **1**. 574.
Trichlorjod JCl_3	Gm.-Kr. **1**, 417; D. **1**, 576.
Monobromjod JBr	Gm.-Kr. **1**, 341; D **1**, 579.
Monochlorfluor $ClFl$	Gm.-Kr. **1**, 439.
Jodpentafluorid JFl_5	Gm.-Kr. **1**, 439; D. **1**, 589.
Selentrichlorbromid $SeCl_3Br$	D. **1**, 691.
Phosphorchlorobromid PCl_3Br_2	Gm.-Kr. **1**, 421; D. **2**, 137.
Phosphortrichlorjodid PCl_3J	D. **2**, 140.
Kohlenstoffchlorobromide CCl_3Br etc.	D. **2**, 387—389.
Siliciumchlorobromide $SiBr_3Cl$ etc.	D. **2**, 529
Siliciumchlorojodide SiJ_3Cl etc.	D. **2**, 531.
Siliciumbromojodide SiJ_3Br etc.	D, **2**, 531.
Titanchlorobromide $TiBr_2Cl_6$ etc.	D **2**, 591.
Zinnchlorobromide $SnClBr_3$ etc.	Gm.-Kr. **3**, 135; D. **2**, 675.
Zinnchlorojodür $SnClJ$	Gm.-Kr. **3**, 136; D. **2**, 676.
Bleichlorojodid $2PbCl_2 . PbJ_2$	Gm.-Kr. **3**, 253.
Bleichlorofluorid $PbCl_2 . PbFl_2$	Gm-Kr. **3**, 255.
Quecksilberjodochloride $HgJ_2 . 2HgCl_2$ etc.	Gm.-Kr. **3**, 801.
Silberbromochlorid	Gm.-Kr. **3**, 947.
Platinchlorojodide $PtCl_2J_2$, $PtClJ_3$, etc.	Gm.-Kr. **3**, 1088.
Kaliumtrihalogenide $KCl . Br_2$ etc.	Wells, Zeitschr. f. an. Chem. **1**, 83; **1**, 442; **2**, 255; **2**, 420.
Rubidiumtrihalogenide $RbCl . Br_2$ etc.	
Cäsiumtrihalogenide $CsBr . J_2$ etc.	

Diese zahlreiche Reihe angeblicher chemischer Verbindungen der Haloïdverbindungen können wir in drei Klassen teilen: a. die Verbindungen der reinen Haloïde, b. die Doppelhalogenide von Metallen resp. Metalloïden; c. die Additionsprodukte. Was die zweite Reihe be-

---

In der Kaliumgruppe:

Kaliumammoniumhyposulfit $K(NH_4)S_2O_3$	Fock, Tab. 49.
Kaliumammoniumoxalat $K(NH_4)C_2O_4 + aq$	Fock, Tab. 77; Rmbg **2**, 45.
Kaliumthalliumhyposulfat $K_2S_2O_6 + 2TlS_2O_6$	Fock, Kryst. 78.

In der Natriumgruppe:

Silbernatriumcyanid $AgNaCy_2$	Gr.-O. **3**, 1010.
Silbernatriumpyrophosphat $6Ag_4P_2O_7 + Na_4P_2O_7 + 4aq$	Gr.-O. **3**, 1006.

In der Baryumgruppe:

Calciumbleihyposulfit $2CaS_2O_3 + PbS_2O_3 + 4aq$	Gr.-O. **3**, 1196.
Baryumbleihyposulfit $2BaS_2O_3 + PbS_2O_3 + 4aq$	Gr.-O. **3**, 1196.

Ich muss hier auf eine Diskussion der Analysenresultate verzichten, halte aber sämtliche Beispiele für entweder isomorphe oder mechanische Gemische und nicht für chemische Verbindungen.

trifft, also „Verbindungen“ wie Bleichlorojodid, Zinnchlorobromid etc. so glaube ich, dass sie durchaus keine selbständigen Verbindungen sind, sondern Mischungen, und zwar entweder innige (iso- resp. isodimorphe), oder mechanische. Obwohl ich auf eine eingehende eigene Untersuchung vorläufig verzichten muss, so habe ich hierin schon meine oben ausgesprochene feste Überzeugung, welche sich darauf gründet, dass man in den Beschreibungen dieser „Verbindungen“ keine deutlich von denen der reinen Endglieder abweichende Eigenschaften antrifft, durch welche sich das Doppelhalogenid deutlich als „chemische Verbindung“ charakterisiert. Nimmt man z. B. das Zinnchlorobromid (Gmelin-Kraut **3**, 135), welches nach Ladenburg[1]) entsteht, wenn man Zinnchlorür mit Brom versetzt, so ist der genaue Verbrauch von 2 Atom. Br auf 1 Mol. $SnCl_2$ durchaus kein Beweis, dass das neue Produkt $SnCl_2Br_2$ eine „Verbindung“ ist. Genau dasselbe würde stattfinden, wenn letztere eine Mischung von $SnCl_4$ und $SnBr_4$ wäre; auch in diesem Falle würde bei der Oxydation von Stanno- zu Stannisalz genau $2\,Br$ auf $2\,Cl$ kommen. Dass das $SnCl_2Br_2$ bei der fraktionierten Destillation in Cl-reiche Produkte von niedrigerem und Br-reiche von höherem Siedepunkt zersetzt wird, spricht vielmehr für die Deutung als Mischung zweier Körper.

Bei Chlorjodblei sind zwei Verbindungen nach einfachen Verhältnissen angegeben, nämlich $PbCl_2 + PbJ_2$ und $2\,PbCl_2 + PbJ_2$. Die Untersuchungen Engelhards zeigten jedoch, dass diese gelben Nadeln nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sind.

Auf diese Weise liessen sich, glaube ich, alle angegebenen Doppelhalogenide auf isomorphe Mischungen zurückführen.

Anders wird die Sache bei den Verbindungen der reinen Haloïde. Hier können allerdings Verbindungen auftreten auf Grund folgender Betrachtung: Je komplizierter Verbindungen sind, um so leichter tritt Isomorphie auf, welche in einfacheren Verbindungen sich oft nicht zeigt. Bei letzteren kann also ein chemischer Kontrast bestehen, der sich in der Bildung von chemischen Verbindungen offenbart, welcher bei komplizierten Verbindungen verschwindet. Ich verweise auf *Na*- und *K*-Alaun, welche isomorph sind, während bei einfachen *K*- und *Na*-Salzen niemals Isomorphie, ja sogar meistens Verbindungen auftreten. Auf ähnliche Weise könnte auch bei einfachen Salzen Isomorphie auftreten, während die noch einfacheren Elemente sie nicht zeigen. So werden zwar Chloride und Bromide eines Metalles niemals Verbindungen bilden

[1]) Ann. Pharm. Suppl. **8**, 60.

können, freies Cl und Br dagegen (beide in festem Zustand gedacht) brauchen nicht isomorph zu sein, sondern können chemisch kontrastieren und Verbindungen bilden [1]. Ähnliches gilt für Cl und J. Wenn man über trockenes Jod trockenes Cl leitet, entsteht eine Flüssigkeit, also deutlich ein neues Produkt mit anderen Eigenschaften, als die der reinen Endglieder. Hier ist deutlich eine chemische Verbindung gebildet. Dass diese auch nach anderen Proportionen (JCl_3, JFl_5) stattfinden kann, hat nichts auffallendes.

Was schliesslich die dritte Gruppe, die der Additionsprodukte betrifft, wie $KJ.J_2$, $RbCl.Br_2$, $CsBr.J_2$ etc., deren Zahl durch Wells in letzter Zeit so sehr vermehrt worden ist, so sind dies entschieden Verbindungen vom Monohalogenid mit zwei Atomen des freien Haloïds. Bei der Erhitzung gehen diese letzteren fort und es bleibt das reine Monohalogenid zurück. Nur muss ich Einspruch erheben gegen die Selbständigkeit von Verbindungen wie $RbCl.BrJ$. Diese sind nach meiner Ansicht vermutlich nur isomorphe Mischungen von $RbCl.Br_2$ und $RbCl.J_2$ [2].

Die angeblichen Verbindungen zwischen P und As oder As und Sb sind zu problematisch, um hier in Betracht zu kommen.

Dasselbe gilt für S und Se. Die von Ditte [3] und Rathke [4] angegebenen Verbindungen SeS, SeS_2, Se_2S etc. existieren nach den neueren Muthmannschen Untersuchungen wohl nicht, wie ich schon früher erwähnte [5], so dass das ganze wohl auf isomorphe Mischungen (allerdings mehrerer Modifikationen) zurückzuführen ist. In neuerer Zeit (1885) haben sogar Divers und Shimosé [6] gezeigt, dass alle diese angeblichen Verbindungen nur Gemische von S und Se sind.

Was die weitere Verbindung von S (resp. Se) mit Metallen oder Sauerstoff etc. betrifft, so trifft man zwar manches Beispiel von isomorphen Mischungen an, wie z. B. zwischen HgS und $HgSe$ oder zwischen Sulfaten und Seleniaten, aber niemals werden Verbindungen erwähnt.

Etwas ganz anderes sind natürlich solche Körper, in welchen S

---

[1] Selbstredend braucht dies bei den Elementen nicht immer der Fall zu sein: z. B. bei S und Se bilden sich keine Verbindungen, sondern nur Mischungen.

[2] Diese Verbindungen sind nach Penfields Untersuchungen alle isomorph.

[3] Compt. rend. **73**, 625. 660. 1871.

[4] Journ. f. prakt. Chemie **108**, 235. 1869.

[5] Diese Zeitschr. **12**, 590.

[6] Chemic. News **51**, 24. 1885.

und *Se* verschiedenwertig auftreten, wie das tiefgrüne Selenschwefeltrioxyd, $\overset{II}{S}\overset{VI}{Se}O_3$, wie die Salze der Selenoschwefelsäure H_2SSeO_3. Bei diesen letzteren ist dieses jedoch noch nicht so ganz sicher, indem hier auch *S* und *Se* als gleichwertig (bivalent) auftretend angeführt werden, und das in sechseckigen Tafeln krystallisierende Kaliumsalz K_2SSeO_3 könnte sich bei näherer Untersuchung ganz gut als eine isomorphe Mischung erweisen zwischen dem $K_2S_2O_3$ und dem noch nicht selbständig dargestellten $K_2Se_2O_3$. In diesem Falle wäre die Selenoschwefelsäure als selbständige chemische Verbindung zu streichen[1]).

Genau dasselbe gilt für die Selentrithionsäure $H_2SeS_2C_6$. Hiervon ist ein Kaliumsalz $K_2SeS_2O_6$ bekannt (nach Rathke). Schulze soll sogar die Säure selbst und nebenbei noch eine zweite Säure $H_2Se_2SO_6$ dargestellt haben. Nach meiner Ansicht sind sowohl Säuren als Salze Mischungen der reinen Schwefelverbindung mit der reinen Selenverbindung und ist die Existenz der Selentrithionsäure und ihrer Salze mindestens problematisch.

Schliesslich sei noch die angebliche Verbindung zwischen Chromsäure und Schwefelsäure $CrO_3 . SO_3 + aq$ erwähnt, welche nach Bolley[2]) ein körniges Präparat ist, worin Schwefelsäure und Chromsäure in gleichen Molekülen vorkommen. Ich kann diese „Verbindung“ vorläufig nur für eine Mischung halten[3]).

---

[1]) Auch in Übereinstimmung mit dem von mir früher (Diese Zeitschrift **15**, 530) als unerlaubt bezeichneten Verfahren der teilweisen Substitution isomorpher Elemente. In $K_2S_2O_3$ darf man nicht ein *S*-Atom durch ein ebenfalls bivalentes *Se*-Atom ersetzen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 113. 1845.

[3]) Sehr lehrreich für das Studium des Isomorphismus sind die Sulfide des Chroms, wie *CrS* und Cr_2S_3. Sie sind natürlich entschieden Verbindungen und keine Mischungen. Dies lehrt uns wiederum, dass, wenn Chromate und Sulfate (resp. SO_3 und CrO_3) isomorph sind, das Gleiche durchaus nicht für die Elemente *S* und *Cr* gilt. Diese haben wohl einen chemischen Kontrast, welcher in den komplizierteren Verbindungen verschwindet, ganz analog wie Manganate resp. Ferrate zwar mit Sulfaten und Seleniaten isomorph sein können, hingegen *Mn* und *Fe* ganz entschieden chemische Verbindungen mit Schwefel bilden, wie *MnS*, *FeS*, MnS_2, FeS_2, wo jeder Gedanke an isomorphe Mischung ausgeschlossen ist. Dies lehrt uns wiederum, dass der viel gebrauchte Ausdruck „Mangan resp. Chrom ist isomorph mit Schwefel“, eigentlich unrichtig ist. Einen solchen durchgehenden Isomorphismus, welcher sowohl zwischen den Elementen, als zwischen den einfachen und komplizierteren Verbindungen auftritt, zeigen nur recht wenige Elemente, wie z. B. *S* und *Se*. Vielleicht ist dies auch bei *P* und *As*, resp. *Sb* der Fall. Dass diese Betrachtungen wirklich richtig sind und auch im periodischen System der Elemente von Einfluss sein können, hoffe ich im vorletzten Abschnitt dieser Abhandlung bewiesen zu haben.

Zwischen den als isomorph betrachteten Sesquioxyden fand ich als „Verbindung“ angegeben das von Etard[1]) dargestellte Ferrialuminiumsulfat, welches sowohl als saures Salz (a), als auch als neutrales (b) vorkommen kann:

$$(Fe_2)(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3 + H_2SO_4. \quad \text{(a)}$$
$$(Fe_2)(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3. \quad \text{(b)}$$

In der Natur soll es nach Fehling sogar wasserhaltig (c) vorkommen:

$$(Fe_2)(SO_4)_3 + (Al_2)(SO_4)_3 + 15\,aq. \quad \text{(c)}$$

Obwohl das auffallende Auftreten gleicher Moleküle der Ferri- und Aluminiumsalze auf eine Verbindung deuten würde, glaube ich doch wohl, dass die Erklärung als isomorphe Mischung der Wirklichkeit mehr entsprechen wird. Auch Fehling nimmt dies an.

Ganz ähnliche „Doppelsalze“ will Etard zwischen Ferri- und Chromisulfat erhalten haben:

$$(Fe_2)(SO_4)_3 + (Cr_2)(SO_4)_2 + 2\,H_2SO_4,$$
$$(Fe_2)(SO_4)_3 + (Cr_2)SO_4,$$

ebenso zwischen Ferri- und Manganisulfat:

$$(Fe_2)(SO_4)_3 + (Mn_2)(SO_4)_3$$

und zwischen Chromi- und Manganisulfat:

$$(Cr_2)(SO_4)_3 + (Mn_2)(SO_4)_3 + 2\,H_2SO_4$$
$$(Cr_2)(SO_4) + (Mn_2)(SO_4)_3.$$

Ich halte alle diese Etardschen Doppelsulfate für Mischungen. Er wägt immer gleiche Moleküle ab und findet sie natürlich im Endprodukt wiederum zurück. Von einer hier so hochnötigen mikroskopischen resp. optischen Untersuchung, ob diese Endprodukte wirklich homogen sind, ist bei ihm niemals die Rede.

XXX.

Die Bedeutung der Ätzmethode für das Studium des Isomorphismus.

Es sei mir erlaubt, auf den grossen Wert, welchen das Studium der Ätzfiguren der Krystalle für den Isomorphismus besitzt, hinzuweisen.

Die hohe Bedeutung der Ätzmethode für die Chemie einerseits und die nicht genügende Würdigung dieses wichtigen Forschungszweiges in den meisten chemischen Lehrbüchern anderseits, mögen eine etwas eingehendere Besprechung dieser Methode an dieser Stelle rechtfertigen.

---

[1]) Compt. rend. **86**, 1399.

Veranlassung hierzu ist die vor kurzem erschienene Arbeit des Herrn H. Baumhauer über die Anwendung der Ätzmethode[1]). Verfasser ist bekanntlich einer der Begründer und Hauptvertreter dieses Forschungszweiges, indem er die von Leydolt (1855) eingeführte Methode[2]) eifrigst betrieb und entwickelte und seit mehreren Jahren (1874—1894) die Resultate seiner Forschungen in einer Reihe wichtiger Publikationen veröffentlichte. In der oben erwähnten jüngsten Arbeit hat er unternommen, eine bis jetzt in der krystallographischen Litteratur fehlende Zusammenstellung einiger der wichtigsten durch Anwendung der Ätzmethode gewonnenen Resultate zu publizieren, welche Arbeit ausserdem noch bereichert wurde durch eine Reihe neuer eigener Untersuchungen. Besonders wertvoll sind die dem Texte zugefügten grossen Lichtdrucktafeln, welche die geätzten Krystalloberflächen zahlreicher Körper mit ihren sämtlichen zarten Details in einer tadellosen Schärfe und künstlerischen Ausführung dem Leser vorführen und auch besonders als Anschauungsmittel bei Vorlesungen höchst wertvoll sind[3]).

Schon in zahlreichen Fällen hat die Ätzmethode der krystallographischen Forschung gute Dienste geleistet, indem sie manchmal sowohl der goniometrischen als auch der optischen Krystallsystembestimmung überlegen ist, und uns oft die innere Krystallstruktur auf unzweideutige Weise offenbart. Sowohl zur Richtigstellung des auf erstere Weise unrichtig bestimmten Krystallsystems als auch zum Nachweis der Hemiëdrieverhältnisse hat sie sich manchmal brauchbar gezeigt. Ich weise z. B. nur auf den Kaliglimmer hin, welcher ursprünglich für rhombisch gehalten wurde, nach seinen Ätzfiguren sich jedoch unzweifelhaft als monoklin erwies, weiter auf den Apatit, den Nephelin, den KH_2PO_4 und KH_2AsO_4, welche früher sämtlich für holoëdrisch galten, nach ihren Ätzfiguren jedoch bestimmt hemiëdrisch sind u. s. w.

---

[1]) Die Resultate der Ätzmethode in der krystallographischen Forschung. Mit 12 Lichtdrucktafeln. Leipzig, Engelmann 1894. (Leider vermisst man beim Benutzen des Buches ein Sach- und Autorenregister, was wegen der zahlreichen untersuchten Körper und erwähnten Forscher sehr nützlich gewesen wäre.)

[2]) Einige Beobachtungen an Ätzfiguren machten vorher Daniell und Brewster.

[3]) Wie dankbar wir auch für die Baumhauersche Zusammenstellung sein können, so ist jedoch nicht zu verneinen, dass sie in mancher Hinsicht etwas sehr knapp gehalten ist und eigentlich mehr Beispiele als eine vollständige Zusammenstellung giebt. Besonders gilt dies für die nicht erwähnten wertvollen eigenen Untersuchungen Baumhauers, wie z. B. die an Diopsid, Epidot, Perowskit, Granat, Turmalin, Adular, Albit etc. Eine ausführliche und erschöpfende Zusammenstellung der sämtlichen bis jetzt bekannten Resultate der Ätzmethode gehört also immer noch zu den Desideraten. Recht nützlich wäre auch hier eine ähnliche zusammen-

Sehr richtig bemerkt auch Baumhauer[1]): „Die Ätzmethode ist der optischen Untersuchung in zahlreichen Fällen durchaus überlegen, weil die letztere nicht alle Abteilungen eines Krystallsystems zu erkennen gestattet und zudem überhaupt nur bei durchsichtigen Krystallen Anwendung finden kann. Während es bei rein optischer Untersuchung nur möglich ist 7 resp. 9 Abteilungen der Krystallformen zu erkennen, ist es mit Hilfe der Ätzmethode möglich, jede der sämtlichen 32 Abteilungen zu konstatieren."

Fast noch wichtiger als für die Richtigstellung des Krystallsystems oder der Hemiëdrieverhältnisse bei vereinzelten Mineralien oder künstlichen chemischen Verbindungen ist die Ätzmethode als Hilfsmittel bei krystallo-chemischen Untersuchungen und besonders im Gebiete des Isomorphismus. Zur Trennung echter Isomorphie von Morphotropie und von Isogonismus kann sie wahrscheinlich sehr oft mit Erfolg angewendet werden.

Zu den zwei wichtigen Kriterien für die Isomorphie zweier Körper: das Auftreten inniger Mischungen in stetig wechselnden Verhältnissen und das Fehlen chemischer Verbindungen, tritt als drittes die Übereinstimmung der Ätzfiguren, sowohl in der Symmetrie als in der Gestalt, hinzu. Bestätigen diese drei sich gegenseitig (entweder im positiven oder im negativen Sinne), so kann man fast immer sicher über das Vorhandensein oder Fehlen von echter Isomorphie urteilen, sogar in Fällen, wo die so oft trügerische äussere Krystallgestalt hiermit scheinbar in Widerspruch ist.

Als bestes Beispiel hierfür dürfte wohl die Dolomitgruppe gelten. Könnte man schon von vornherein die auf Grund der äusseren Ähnlichkeit der drei rhomboëdrischen Karbonate $CaCO_3$. $CaMgC_2O_6$ und $MgCO_3$ seit alther angenommene Isomorphie bestimmt bestreiten auf Grund des Vorkommens eines Doppelsalzes und des Fehlens der zwischenliegenden Mischungen[2]) (wie denn überhaupt wegen des chemischen Kontrastes zwischen Calcium- und Magnesiumsalzen echter Isomorphismus zwischen beiden nicht denkbar ist), so wird diese Ansicht durch die Ätzversuche von Tschermak, Haushofer, Becke und Baumhauer vollkommen

---

fassende Arbeit, wie R. Brauns sie uns über die optischen Anomalien gegeben hat, wo die zahlreichen in den Zeitschriften zerstreuten Beschreibungen übersichtlich zusammengestellt und die Resultate kritisch besprochen werden.

[1]) l. c. S. 8.

[2]) Von mir wurde das Nichtisomorphsein früher (Diese Zeitschr. **6**, 227—233) auf Grund der starken Abweichung der Dichte des Dolomits von der berechneten additiven Dichte bewiesen.

bestätigt, indem Kalkspat, Dolomit und Magnesit voneinander ganz abweichende Ätzfiguren besitzen, welche die Isomorphie jener drei Körper vollkommen ausschliessen[1]), während dagegen Magnesit ($MgCO_3$) und Siderit ($FeCO_3$) ganz ähnliche Ätzfiguren besitzen, wie solches bei zwei echt isomorphen Körpern zu erwarten war[2]).

[1]) „Kalkspat giebt beim Ätzen mit Salzsäure auf den Spaltungsflächen gleichschenklig-dreiseitige Ätzfiguren, welche ihre Spitze der Rhomboëderpolecke zuwenden, während durch Behandlung mit warmer Salzsäure auf den R-Flächen des Magnesits und Siderits spitzwinklig-gleichschenklige dreiseitige Eindrücke entstehen, welche ihre Basis der genannten Ecke zukehren. Der Dolomit giebt auf R gänzlich unsymmetrische Ätzfiguren, entsprechend seiner Zugehörigkeit zur rhomboëdrischen Tetartoëdrie" (Baumhauer, l. c. 68). — Auch der neuerdings von Baumhauer (l. c. 67) untersuchte Cornwaller Eisenspat bestätigte die schon von Becke konstatierte Übereinstimmung mit dem Magnesit vom Zillerthal in Bezug auf die Ähnlichkeit der Ätzfiguren. — Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass man ja nicht, wie es Zirkel (Mineralogie 1885, 239) thut, den Schluss ziehen soll, dass echt isomorphe Körper wesentlich verschiedene Ätzfiguren zeigen können, indem man Calcit, Dolomit und Magnesit als isomorph betrachtet. — Ebenfalls soll hier gewarnt werden, dass man die Ätzfiguren ja nicht zu derartigen sonderbaren chemischen Spekulationen benutzen soll, wie sie z. B. in dem von Alex. Naumann bearbeiteten physikalisch-chemischen Teil des Gmelin-Krautschen Lehrbuches vorkommen auf S. 298, wo aus den Ätzfiguren des Kalkspats und Eisenspats geschlossen wird: „Zwei kleinst mögliche Moleküle des ersteren $2\,CaCO_3$ sind „krystallographisch äquivalent" einem kleinst möglichen Moleküle des letzteren $(Fe_2)_4(CO_3)_2$." Eine Schlussfolgerung, die mir vollkommen unbegreiflich vorkommt.

[2]) Ob die auffallende und nicht bloss in der Mineralogie, sondern auch in der Chemie fast ganz vereinzelt dastehende Thatsache, dass zwei nicht-isomorphe Salze und ihr Doppelsalz auffallende Formähnlichkeit zeigen, dem Zufall, der Morphotropie oder der Erscheinung zugeschrieben ist, dass das Rhomboëder von ca. 105° Polkantenwinkel eine der oft auftretenden Krystallgestalten ist (also eine sozusagen von der Materie überhaupt geliebte Form darstellt, welche ganz unabhängig ist von dem chemischen Inhalt, eben wie dies bekanntlich beim würfelförmigen Rhomboëder der Fall ist), mag dahingestellt bleiben. Wie ich neuerdings (Zeitschr. f. Kryst. **23**, 268. 1894) betonte, neige ich jetzt mehr zu der letzteren Ansicht, indem dasselbe Rhomboëder von ca. 105° ebenfalls auftritt beim $NaNO_3$ und beim (labilen) KNO_3, welche beide nicht nur nicht mit den drei rhomboëdrischen Karbonaten, sondern auch unter sich nicht isomorph sein können, weil 1. dies nicht vorkommen kann bei zwei (einfachen) K- und Na-salzen, sondern 2. auch aus gemeinschaftlicher Lösung beide so gut wie absolut rein auskrystallisieren. — Die fünf Verbindungen $CaCO_3$, $CaMgC_2O_6$, $MgCO_3$, $NaNO_3$ und KNO_3 sind also nicht nur sämtlich nicht isomorph, sondern nach meiner jetzigen Ansicht wahrscheinlich sogar nicht morphotrop. Höchstens könnte zwischen Dolomit und Calcit von Morphotropie die Rede sein, bei den übrigen jedoch nicht. — Groth, der in der letzten Auflage (1889) seiner tabellarischen Übersicht der Mineralien (S. 51, 52) Dolomit und Calcit noch als isomorph betrachtet, will sogar die Formel des letzteren verdoppeln, also $CaCaC_2O_6$ schreiben in Übereinstimmung mit $MgCaC_2O_6$.

Eine andere wichtige Entscheidung in einem Falle zweifelhafter Isomorphie bei grosser Übereinstimmung der äusseren Form mittels der Ätzmethode hat stattgefunden beim Chornatrium und Chlorkalium. Während auch hier die früher fast ausnahmslos auf Grund der Zugehörigkeit beider Chloride zum regulären System angenommene Isomorphie schon auf Grund des chemischen Kontrastes zwischen Kalium- und Natriumsalzen und des damit in Einklang stehenden merkwürdigen Fehlens isomorpher Mischungen eigentlich sehr bedenklich war, gab erst R. Brauns [1]) durch den Nachweis, dass auf *KCl*-Würfeln die viereckigen Ätzfiguren nicht wie beim Steinsalz parallel zu den Würfelkanten orientiert waren, sondern immer schief (mit ca. 15°) zu ihnen geneigt waren, den Beweis, dass *NaCl* holoëdrisch, *KCl* hemiëdrisch (und zwar wahrscheinlich ebenso wie NH_4Cl gyroëdrisch-hemiëdrisch) ist und somit von Isomorphie zwischen *KCl* und *NaCl* keine Rede sein kann [2]).

Derartige Abweichungen in den Ätzfiguren sind um so auffallender, als bei echt isomorphen Körpern, z. B. bei den Alaunen, die Ätzfiguren die schönste Übereinstimmung zeigen.

Die Wichtigkeit der Ätzmethode zur Entscheidung in Fällen von zweifelhafter Isomorphie, welche in beiden angeführten Fällen sich so glänzend gezeigt hat [3]), würde noch in manchen Fällen, wo bis jetzt der

---

Ich glaube, dass diese Formelverdoppelung, welche von mehreren Forschern angenommen worden ist, ja von Fock (Zeitschr. f. Kryst. **20**, 76, 1892) sogar zu stereochemischen Spekulationen benutzt wird, nicht erlaubt ist. Noch niemals ist eine isomorphe Mischung zwischen einem einfachen Salz und einem Doppelsalz beobachtet worden, auch die Überlegung verbietet hier Isomorphie anzunehmen, indem das Doppelsalz ein ganz anderer chemischer Körper ist, dessen chemische Moleküle grösser und dessen Krystallmoleküle wahrscheinlich ganz abweichend von denen des einfachen Salzes sind. Eine Verdoppelung der $CaCO_3$-Formel bloss auf Grund der äusseren Formanalogie des Calcits mit dem Dolomit ist nach meiner Ansicht auch nicht erlaubt, ebensowenig wie man berechtigt ist, das $NaNO_3$ wegen der Formähnlichkeit mit dem Dolomit als $NaNaN_2O_6$ zu schreiben.

[1]) Jahrb. f. Min. 1889, **1**, 113.

[2]) Ob die Formanalogie beider Chloride eine Folge von Morphotropie ist, ist fraglich. Früher hatte ich diese Ansicht (Diese Zeitschr. **6**, 199), glaube aber jetzt, dass *KCl* und *NaCl* bloss deshalb beide regulär sind, weil sie chemisch einfach sind (Diese Zeitschr. **14**, 3).

[3]) Ein weiteres überzeugendes Beispiel des Nutzens der Ätzmethode liefern $KLiSO_4$ und $NaLiSO_4$, welche von Wyrouboff (Bull. soc. min. **5**, 38. 1882) auf Grund von durch Multiplikation mit Faktoren erreichter Übereinstimmung der Axenverhältnisse für isomorph erklärt waren, obwohl dies, wie ich in meiner vorigen Arbeit (Diese Zeitschr. **15**, 537) angab, unmöglich ist, weil ersteres ein echtes Doppelsalz, letzteres eine isomorphe Mischung sein muss. H. Traube, welcher sich schon durch so viele wertvolle krystallo-chemische Untersuchungen verdient gemacht

Mangel an chemischer Übereinstimmung mit der äusserlichen Formanalogie in Streit ist, ins Licht treten.

Ich verweise z. B. auf die Gruppe RS_2, $RSAs$, RAs_2, welche ebenfalls jetzt gewöhnlich als isomorph angenommen wird, obwohl man es hier offenbar mit einem der Dolomitgruppe ganz ähnlichen Fall von drei nicht-isomorphen Gliedern zu thun hat[1]). Vielleicht würde der rhombische Markasit (FeS_2) von dem krystallographisch ähnlichen Arsenkies ($FeSAs$) abweichende Ätzfiguren zeigen[2]), während dagegen vielleicht die drei echt isomorphen Glieder Arsenkies ($FeSAs$), Glaukodot ($CoSAs$) und Wolfachit ($NiSAs$) Übereinstimmung in den Ätzfiguren zeigen würden. Ähnliches gilt für die reguläre Pyritgruppe. Während man früher in der Meinung, dass Pyrit (FeS_2), Kobaltglanz ($CoSAs$) und Speiskobalt ($CoAs_2$) isomorph wären, sich auch Mühe gab zu be-

---

hat, wies mittels Ätzfiguren nach, dass zwischen beiden unmöglich Isomorphie herrschen könne, indem sie zwei verschiedenen Abteilungen des hexagonalen Systems angehören. $KLiSO_4$ gehört zur ersten, $NaLiSO_4$ zur zweiten hemimorphen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems (Neues Jahrb. für Min. 1892, **2**, 64). — Also wiederum ein deutlicher Beweis, wie Ätzversuche neben Mischungen berufen sind, die falschen aus Krystallformen gezogenen Folgerungen zu verbessern und die Wichtigkeit der chemischen Seite des Isomorphismus klar hervortreten zu lassen.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 233. 1894 und Neues Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 132. — Vgl. auch Arzruni, Phys. Chem. d. Kryst., S. 289.

[2]) Dass das rhombische FeS_2 sich nicht mit dem rhombischen $FeSAs$ mischt, wie so oft angenommen, ist neuerdings wiederum klar bewiesen durch die Untersuchungen Scherers (Zeitschr. f. Kryst. **21**, 354. 1893), welcher zeigte, dass nicht nur fast alle Arsenkiese bei der Anätzung und mikroskopischen Beobachtung in auffallendem Lichte sich staunenswert inhomogen zeigten, sondern dass gerade diejenigen seltenen Arsenkiese (die von Sala in Schweden), welche sich bei der Ätzung als rein erwiesen, fast absolut genau die Formel $FeSAs$ hatten, so dass der Schluss, dass reiner Arsenkies ein reines, sich nicht mit dem einfachen Salze FeS_2 mischendes Doppelsalz ist, vollkommen berechtigt erscheint, wie ich schon früher (Diese Zeitschr. **14**, 51. 1894) behauptete. Überhaupt kann ich aus der ganzen Schererschen Arbeit nur einen Schluss ziehen, nämlich: Weil fast alle untersuchten Arsenkiese sehr stark verunreinigt waren (mit Magneteisen, Magnetkies, Kupferkies etc.) und die Analysen doch eigentlich recht wenig abwichen von dem reinen $FeSAs$, so muss jeder Gedanke an isomorphe Mischung ausgeschlossen werden und ist die Ansicht Scherers, welche dennoch die Arsenkiese als isomorphe Mischungen von FeS_2 und $FeAs_2$ auffasst, höchst befremdend und nach meiner Ansicht ebenso unrichtig wie die frühere Weibullsche (Zeitschr. f. Kryst. **20**, 1), welcher Forscher im Arsenkies isomorphe Mischungen von $FeSAs$ mit FeS_2 resp. $FeAs_2$ annimmt. — Schade ist es wieder nach meiner Ansicht, dass Scherer seine Ätzversuche am Arsenkies nicht ausgedehnt hat über Markasit und Arseneisen: Durch die vergleichende Untersuchung wäre vielleicht Licht gekommen in die schwebende Frage, ob bei diesen drei noch von Isomorphie die Rede sein kann.

weisen, dass alle drei zur pentagonal-hemiëdrischen Abteilung des regulären Systems gehörten, ist dies jetzt durchaus nicht mehr nötig, und die von Groth vermutete parallelflächige Hemiëdrie des Speiskobalts ($CoAs_2$) ist vielleicht von M. Bauer mit Recht in Zweifel gezogen[1]). Die drei Sulfoarsenide Kobaltglanz ($CoSAs$), Gersdorffit ($NiSAs$) und Ullmannit ($NiSSb$) sind dagegen wohl unzweifelhaft isomorph. Obwohl sie sicher pentagonal-hemiëdrisch sind, kann ich sie dennoch schwerlich als isomorph mit dem Pyrit (FeS_2) betrachten und halte es für durchaus nicht unwahrscheinlich, dass Ätzversuche bei den drei Sulfoarseniden ähnliche, jedoch von denen des Pyrits abweichende Ätzfiguren zeigen werden. Überhaupt wäre die eingehende Untersuchung der ganzen Pyrit-Markasit-Gruppe mit allen ihren Gliedern mittels der Ätzmethode eine sehr erwünschte, weil wir hier wegen der oft zahlreichen Einschlüsse nicht gut im stande sind, über das Fehlen oder Vorhandensein isomorpher Mischungen zu urteilen. Die frühere Ansicht der Isomorphie bei diesen Erzen ist jetzt fast in die umgekehrte verwandelt: hoffte man früher Ähnlichkeiten z. B. in den Hemiëdrieverhältnissen zu entdecken, so würde man jetzt gerade das Umgekehrte hoffen.

Andere Fälle, wo die Ätzmethode Licht verbreiten könnte, wären z. B. bei der angeblichen Isomorphie von Bleiglanz (PbS) und Silberglanz (Ag_2S), welche ich früher bestritt[2]). Beide wären auf den analogen Krystallflächen (z. B. der Würfelfläche) mit derselben Säure (z. B. HNO_3) zu ätzen und ihre Ätzeindrücke, was Form und Lage betrifft, zu vergleichen. Leider ist bis jetzt nur der Bleiglanz mittels der Ätzmethode untersucht[3]), der Silberglanz jedoch nicht.

Eine ähnliche vergleichende Untersuchung wäre vielleicht auch bei den hexagonalen Tafeln von Zinnober (HgS) und Kupferindig (CuS) nützlich, obwohl die hier aus chemischem Grunde schon unmögliche Isomorphie sich durch die Tetartoëdrie des HgS und die Hemiëdrie des CuS verbietet[4]), und deshalb hier die Ätzmethode eigentlich nicht mehr nötig ist. Andererseits würde eine vergleichende Untersuchung der

[1]) Ob die von Baumhauer (Zeitschr. f. Kryst. **12**, 18—33. 1886) beim Speiskobalt mittels Ätzung mit Salpetersäure nachgewiesene Felderteilung (Sektorenbildung) und die wohl auf lamellarer Zwillingsbildung beruhende Moiré, welche bei dem Pyrit (geätzt von Becke, Tschermaks Miner. Mitteil. **8**, 239. 1887) nicht aufzutreten scheinen, als genügender Grund gegen die Isomorphie beider anzunehmen ist, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls wären vergleichende Ätzversuche hier nötig.

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 11—13.

[3]) Von Becke in Tschermaks Miner. Mitteil. **6**, 237. 1884.

[4]) Diese Zeitschr. **14**, 13—15.

Ätzfiguren von CuS mit denen des ebenfalls in hexagonalen Krystallen auftretenden Wurtzit (ZnS), Greenockit (CdS) und Magnetkies (FeS) vielleicht die von mir vermutete[1]) Zugehörigkeit des ersteren zu den drei letzteren beweisen können.

Ebenfalls wären vergleichende Ätzversuche zwischen Millerit (NiS) einerseits und Rotnickelkies ($NiAs$) und Antimonnickel ($NiSb$) andererseits zur Entscheidung der von Groth angenommenen, von mir bestrittenen[2]) Isomorphie wünschenswert.

Auch die nach meiner Ansicht noch sehr zweifelhafte Isomorphie zwischen den Telluriden von Blei und Silber ($PbTe$ und Ag_2Te) und den analogen Sulfiden und Seleniden (Ag_2S, Ag_2Se und PbS, $PbSe$)[3]) wären vielleicht durch Ätzversuche an diesen sechs sämtlich in Würfeln krystallisierenden Körpern in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden.

Ein weiteres Beispiel wäre die Widerlegung mittels Ätzversuche der schon aus chemischen Gründen wenig wahrscheinlichen, jedoch von einigen Forschern (z. B. Rammelsberg) angenommenen Isomorphie von Tellur, Zink und Arsen, welche in äusserlich ähnlichen Rhomboëdern krystallisieren. Andererseits würden die wahrscheinlich echt isomorphen Elemente Arsen, Antimon und Wismut vielleicht übereinstimmende Ätzfiguren zeigen.

Auch die von mir in Abrede gestellte Isomorphie zwischen Sulfiden und Oxyden wäre durch Ätzversuche im Falle äusserlicher Formähnlichkeit zu entscheiden, z. B. zwischen hexagonalem ZnS (Wurtzit) und hexagonalem ZnO, welche Rinne[4]) als isomorph betrachtet, ich jedoch nicht[5]). Bei Fe_3O_4 und Co_3S_4 (beide reguläre Oktaëder bildend) ist die Isomorphie nach Beckes Ätzversuchen wenig wahrscheinlich (siehe später).

Tellurwismut (Tetradymit) ist bekanntlich Bi_2Te_3, welches, ebenso wie Bi und Te selbst, rhomboëdrisch krystallisiert. Groth[6]) stellt hierbei die Alternative: entweder ist Tetradymit eine isomorphe Mischung von Te und Bi, oder eine chemische Verbindung nach festen Verhältnissen (Bi_2Te_3), welche als ein mit dem Antimonglanz (Sb_2S_3) und Wismutglanz (Bi_2S_3) isomorpher Körper zu diesen gehört; „die Spaltungsfläche dieser blättrigen Massen (des Tellurwismuts) müsste dann dem

[1]) Diese Zeitschr 14, 14. 18.
[2]) Diese Zeitschr. 14, 16.
[3]) Diese Zeitschr. 14, 17.
[4]) Diese Zeitschr. 14, 525. 1894.
[5]) Diese Zeitschr. 15, 583. 1894.
[6]) Tabellar. Übersicht der Mineralien 1889. S. 14—16.

rhombischen Brachypinakoïd entsprechen, da sämtliche Glieder der obigen Gruppe durch eine sehr vollkommene brachydiagonale Spaltbarkeit ausgezeichnet sind" (l. c. 16). Von den zwei Möglichkeiten entscheidet sich jedoch Groth für die erste, indem er (l. c. 14) *Te, Bi, As, S* in eine isomorphe Gruppe stellt.

Ich kann mich mit beiden Möglichkeiten nicht gut einverstanden erklären. Die erstere, die Isomorphie von Wismut und Tellur, ist wohl unannehmbar, weil 1. beide Elemente chemisch durchaus abweichend sind, nicht bloss weil sie ganz andere chemische Eigenschaften besitzen, sondern auch ihre Verbindungen z. B. mit *O* oder *Cl*, niemals die Analogie der chemischen Formel zeigen; auch im periodischen System gehören sie ganz verschiedenen Vertikalreihen an. 2. Weil die reinsten der analysierten Tetradymite immer eine chemische Verbindung nach festen Verhältnissen (Bi_2Te_3) zu bilden scheinen, welche Verbindung ausserdem vollkommen den angenommenen Wertigkeiten beider Elemente entspricht (*Bi* tri-, *Te* bivalent). 3. Weil die Verbindung Bi_2Te_3 zwar das Krystallsystem (rhomboëdrisch) mit den beiden Elementen gemeinsam hat, in den Axenverhältnissen jedoch so stark ausserhalb dieser beiden steht, dass eine echte Isomorphie wohl nicht anzunehmen ist[1]):

Te	$a:c = 1:1{\cdot}323$,
Bi_2Te_3	$a:c = 1:1{\cdot}586$,
Bi	$a:c = 1:1{\cdot}303$.

[1]) Als Beweis, wie derartige unrichtige Betrachtungen auch wieder unrichtige Schlussfolgerungen gebären, möge noch folgendes über den geringen Schwefelgehalt einiger Tetradymite angeführt werden: „Fasst man, wie es G. Rose zuerst gethan, den Tetradymit als eine isomorphe Mischung auf, so müsste auch der Schwefel darin in rhomboëdrischer Form enthalten sein" (Groth, l. c. 14). — Dies ist also eine ganz ähnliche Argumentation, wie die von F. Rinne, welcher im hexagonalen *ZnS* (Wurtzit) hexagonales Zink und hexagonalen Schwefel annahm (vergl. Diese Zeitschr. **15**, 584). Die Schlussfolgerung, dass *S* mit *Bi* isomorph sein würde, ist nur eine Folge davon, dass man äussere Formanalogie für echten Isomorphismus hält. Es ist dieser „Isomorphismus", ebenso wie der von Schwefel und Arsen eigentlich nur eine Erbschaft Gustav Roses (Das krystallochemische Mineralsystem, 1852). Fast unbegreiflicherweise haben solche Ansichten bis zur Jetztzeit fortgedauert. Sie zeigen nur, was aus der Isomorphie wird, wenn ausschliesslich auf die äussere Krystallform geachtet wird. Nur das sorgfältige Studium des Isomorphismus (wobei also die Mischungen gut untersucht, besonders auf ihre Homogenität, die innere Struktur der Krystalle mittels Ätzfiguren gut blossgelegt und die chemischen Verbindungen gut von den Mischungen getrennt werden), kann uns von Trugschlüssen, wie der von G. Rose befreien; hierdurch wird nach meiner Ansicht fast ausnahmslos die chemische Seite (wenn diese mit der krystallographischen in Widerspruch sein möchte) ins Recht gestellt und uns schliesslich ein für jeden Chemiker an-

Eine vergleichende Untersuchung der drei Körper mittels der Ätzmethode würde vielleicht erhebliche Differenzen zeigen, welche jeden Gedanken an Isomorphie verbieten würden.

Jedoch auch, wie es Groth vorschlägt (l. c. 16), einen Teil der Tetradymite als „Tellurwismutglanze", welche vielleicht rhombisch sein könnten, mit der As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3-Gruppe zu vereinigen als direkt isomorph, erachte ich für bedenklich. Ich glaube, dass es besser ist, sämtliche Tetradymite als rhomboëdrisch zu betrachten. Nun tritt hierbei die Frage auf: Sind sie mit As_2S_3 etc. isodimorph oder vollkommen unabhängig davon? Dies ist nicht so leicht zu entscheiden: die schwefelhaltigen Tellurwismute scheinen allerdings auf isodimorphe Mischung hinzuweisen; andrerseits ist der Schwefelgehalt sehr gut mechanischen Einschlüssen von Sulfiden zuzuschreiben, und ist die Thatsache, welche ich schon mehrmals betonte, dass es noch keine einzige (einfache) Tellurverbindung giebt, welche mit der analogen S- oder Se-Verbindung echt isomorph wäre, vielleicht ein Grund zu einer ähnlichen Abtrennung des Bi_2Te_3 von dem As_2S_3 etc., wie ich schon früher bei anderen Telluriden angab [1]). Vorläufig ist es meiner Ansicht nach also das beste, den Tetradymit wie eine ganz isoliert stehende chemische Verbindung zu betrachten.

Überhaupt muss ich dem Grothschen Standpunkt bei der Erklärung mancher isomorpher Gruppe, welcher sich nicht besser ausdrücken lässt als durch seine eigenen Worte: „Es ist nicht ausgeschlossen, dass dieselben beiden Körper, welche in variablen Verhältnissen isomorphe Mischungen bilden, auch in bestimmtem Atomverhältnis zu einer eigentlichen chemischen Verbindung zusammentreten (l. c. 14)," entschieden entgegentreten, wie ich dies schon in meinem früheren Aufsatz ausdrücklich hervorgehoben habe (nämlich dass Bindung und Mischung sich gegenseitig ausschliessen). Besonders in der Mineralogie ist die Grothsche Ansicht sehr gefährlich, weil wir hier (namentlich bei den undurchsichtigen Erzen) fast immer durch mechanische Einschlüsse verunreinigte Krystalle vor uns haben, und diese Einschlüsse leider fast immer als isomorphe Beimischungen gedeutet werden können. Wie schwierig hier der Beweis zu geben ist, lehrt eben der vorher angeführte Arsenkies. Erst nachdem zahlreiche, möglichst genaue Analysen gemacht und

---

nehmbarer Isomorphismus geschenkt werden. Die jetzige Methode des leichten Spekulierens, welche die Isomorphie in wissenschaftlicher Hinsicht so niedrig stehen lässt, soll verschwinden und der schwierigern, aber sicherern der exakten Forschung weichen.

[1]) Diese Zeitschr. 14, 17.

sehr viele Krystalle geschliffen und angeätzt worden sind, konnte endlich durch das Auffinden eines oder zwei der äusserst seltenen homogenen (einschlussfreien) Krystalle der Beweis geliefert werden, dass reiner Arsenkies chemisch reines *FeSAs* ist, und dass die vermittelnde Ansicht des Zusammengehens von Mischung und Bindung sich auch hier als nicht richtig zeigt. Wie lange wird es jedoch dauern, bis derartige ausführliche Untersuchungen[1]) bei allen zweifelhaften Fällen stattgefunden haben und auch hier überall die richtige Ansicht gesiegt hat. In der Chemie haben wir diese ungeheuer schwierige Arbeit glücklicherweise nicht nötig. Hier können wir synthetisch mit chemisch reinen Lösungen arbeiten. Hier finden wir auch keine Bestätigung der Ansicht, dass Bindung und Mischung zugleich auftreten können. Ohne Zweifel können wir hoffen, dass die Mineralsynthese, welche jetzt bei den Sulfiden schon solche schöne Resultate geliefert hat, sich endlich auch mit dem Studium der Mischungen und Verbindungen beschäftigen wird und somit in so mancher mineralogischen Streitfrage das entscheidende Wort sprechen dürfte. Bis es jedoch so weit ist, haben wir in der Ätzmethode vorläufig ein in vielen Fällen wertvolles Hilfsmittel.

Ein weiteres Beispiel einer bedenklichen Isomorphie, welches vielleicht durch Ätzversuche zur Klarheit gebracht werden konnte, bildet das tetragonale Ferrowolframat $FeWO_4$ (der Reinit), welches von Groth (l. c. 60) mit den ebenfalls tetragonalen $CaWO_4$ und $PbWO_4$ in eine isomorphe Gruppe gestellt wird, obgleich sowohl aus chemischen Gründen (Ferrosalze zwar isomorph mit *Mg*-, *Zn*- und *Mn*-Salzen, jedoch niemals mit *Ca*- und *Pb*-Salzen), als aus krystallographischen (das *Fe*-Salz weicht stark ab im Axenverhältnisse von dem *Ca*- und *Pb*-Salz[2])) diese Isomorphie unannehmbar ist. Eine vergleichende Untersuchung der Ätzeindrücke der drei Salze wäre hier sehr am Platze[3]).

Schliesslich möge noch auf zwei Beispiele hingewiesen werden: die Pyroxengruppe und die Olivingruppe, denen auch wiederum gemeinsam

---

[1]) Die Scherersche Abhandlung umfasst z. B. 42 Arsenkiese, die alle sorgfältig analysiert, krystallographisch gemessen und mittels Ätzung auf ihre Homogenität untersucht worden sind. Hierunter war nur einer (der von Sala in Schweden) fast absolut rein.

[2])
$CaWO_4$ $a:c = 1:1{\cdot}537$,
$PbWO_4$ $a:c = 1:1{\cdot}567$,
$FeWO_4$ $a:c = 1:1{\cdot}28$.

Nach meiner Ansicht wäre also die $(Fe\text{-}, Mn)WO_4$-Gruppe als eine unabhängige isodimorphe Gruppe (monoklin-tetragonal) zu betrachten.

[3]) Auf das notwendige des Vereinigens in eine Gruppe der Sulfate, Seleniate, Chromate, Wolframate und Molybdate, worauf ich früher schon hinwies (Diese

ist, dass das Doppelsalz mit den einfachen Salzen (resp. ihre echt isomorphen Mischungen) zusammen in eine Gruppe gestellt werden.

Die Pyroxengruppe. Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) ist zwar isomorph mit Hedenbergit ($CaFeSi_2O_6$), kann jedoch als Doppelsalz niemals isomorph sein mit den einfachen Silikaten $MgSiO_3$ (resp. $FeSiO_3$) und $CaSiO_3$, ebensowenig wie diese beide unter sich isomorph sein können. Leider wird der monokline Wollastonit ($CaSiO_3$) jetzt fast immer mit dem monoklinen Diopsid ($CaMgS_2O_6$) in eine isomorphe Gruppe gestellt, obwohl der Habitus des ersteren vollkommen verschieden ist von dem des zweiten, ja eigentlich dem Augittypus nicht entspricht und somit gar nicht in die Augitgruppe hinein gehört. Ob man mit Hilfe von Änderung des Axenverhältnisses eine künstliche Übereinstimmung mit dem Diopsid herbeiführt, welche Übereinstimmung ohnehin nicht sehr gross ist[1]), so wiegt dies gegen das Fehlen der charakteristischen Spaltbarkeit nach den beiden Prismenflächen (den Augitwinkel von ca. 87° bildend) nicht auf. Diese nach meiner Ansicht unzweifelhafte Nichtisomorphie des $CaSiO_3$ und des $CaMgSi_2O_6$ würde man vielleicht durch Ätzfiguren (auf den analogen Krystallflächen, z. B. auf dem Orthopinakoïd) ebenso sicher nachweisen können, wie die Nichtisomorphie von $CaCO_3$ und $CaMgC_2O_6$. Auch für die Silikate gilt dasselbe, was für die Karbonate und überhaupt für alle (einfachen) Salze gilt: $CaSiO_3$ kann zwar mit den analogen *Sr*-, *Ba*- und *Pb*-Silikaten isomorph sein, jedoch niemals mit den chemisch vollkommen abweichenden *Mg*-, *Fe*-, *Mn*-, *Zn*-Silikaten[2]).

Zeitschr. 8, 63), möge nochmals die Aufmerksamkeit gelenkt werden. Die von mir mittels isomorpher Färbung (mit K_2MnO_4) nachgewiesene Isomorphie zwischen K_2SO_4 und K_2MoO_4 ist neuerdings von H. Traube durch Nachweis der direkten Mischung beider (Neues Jahrb. f. Min. 1894, 1, 186) bestätigt, so dass hier wohl kein Zweifel mehr besteht.

[1]) Diopsid $a:b:c = 1{\cdot}0522:1:0{\cdot}5917$ $\beta = 90°22'$,
Wollastonit $a:b:c = 1{\cdot}0532:1:0{\cdot}4838$ $\beta = 95°30'$.

[2]) Das nicht genügende Auseinanderhalten von Verbindung und Mischung trifft man auch in Groths Tab. Übers. 127—137 an. Dass das $MgSiO_3$ als „Grundverbindung" im Diopsid ($CaMgSiO_6$) enthalten ist, ebenso wie im Bronzit ($(Mg, Fe)SiO_3$) (l. c. 135, 136), ist nicht richtig, denn im ersten Fall ist es chemisch gebunden, im zweiten isomorph gemischt. Ebenso spielt das $FeSiO_3$ eine ganz andere Rolle im Hedenbergit ($CaFeSi_2O_6$) als im Hypersthen [$(Mg.Fe)SiO_3$]. Ebenso ist die Grothsche Ansicht (l. c. 134), dass das $MgSiO_3$ den rhombischen, das $CaSiO_3$ den monoklinen, das $MnSiO_3$ den triklinen Pyroxentypus hervorruft, wohl nicht richtig. Die rhombischen Pyroxene sind zwar rhombisch, weil sie das rhombische $MgSiO_3$ enthalten, die monoklinen Augite sind jedoch durchaus nicht monoklin, weil sie das monokline $CaSiO_3$ enthalten. — Weiter brauche ich wohl nicht zu betonen, dass die Unzulässigkeit der Annahme einer isomorphen Vertretung (oder des sogenannten Vikarierens) von

Eine viel schwerere Frage ist die, ob Morphotropie vorkommt. Bis jetzt bin ich noch immer geneigt, wenn ein Doppelsalz mit einem einfachen Salz auffallende Formanalogie zeigt (sei es auch mit abweichenden Krystallsystemen), dies als einen Fall von Morphotropie zu betrachten. Zwischen den rhombischen, monoklinen und triklinen Pyroxenen herrscht eine so auffallende Form- und Winkelanalogie, dass man hier wohl Morphotropie annehmen muss, um so mehr, als alle diese die echte augitische Spaltbarkeit (Prisma von ca. 87°) gemein haben. Wollastonit jedoch gehört nicht in diese morphotropische Reihe. Man thut viel besser, wie ich früher zeigte[1]), ihn als krystallographisch unabhängig zu betrachten.

Mehr Schwierigkeiten bereitet uns die Gruppe der Manganaugite, obwohl hier nach meiner Ansicht genau dieselben Prinzipien gelten werden wie bei den rhombischen und monoklinen Gruppen, und auch hier die Mischungen und Verbindungen viel schärfer auseinander ge-

---

Mg und *Fe* durch *Ca* nur gilt für einfache Salze (Silikate) und nicht für komplizierte. Es scheint sogar, dass, sobald ein gewisser Grad von Komplikation z. B. die eines Doppelsalzes bei den Silikaten erreicht ist, diese Vertretung wohl erlaubt ist, z. B. in der Granatgruppe $(\overset{VI}{R_2})_2 Si_3O_{12} + \overset{II}{R_6} Si_3O_{12} = \overset{II}{R_3}(\overset{VI}{R_2})Si_3O_{12}$, wo der Kalkthongranat $Ca_3(Al_2)Si_3O_{12}$ wohl isomorph ist mit Eisenthongranat $Fe_3(Al_2)Si_3O_{12}$. — Wenn es jedoch in solchem Falle erlaubt ist, so ist es dennoch in zahlreichen Fällen, wo es jetzt angewendet wird, nicht gestattet, indem man die Vertretung von *Ca* durch *Mg* resp. *Fe* auch bei einfachen Salzen anwendet, wie z. B. in folgenden, der Tabell. Übersicht (1889) von Groth entlehnten Beispielen, wo die chemische Formel nach meiner Ansicht unrichtig geschrieben ist: der Berzeliit $[AsO_4]_2(Ca, Mg, Mn, Na_2)_3$ (l. c. 71), der Descloizit $VO_4(Pb, Zn)[Pb.OH]$ (l. c. 75), der Volborthit $VO_4(Cu, Ca)[Cu, OH]$ (l. c. 75), der Messelit $[PO_4]_2(Ca, Fe, Mg)_3.2^1/_2 H_2O$ (l. c. 80), der Pikropharmakolith $[AsO_4]_2(Ca, Mg)_3.6H_2O$ (l. c. 80), der Chondroarsenit $[AsO_4]_2(Mn, Ca, Mg)[Mn.OH]_4 1^1/_2 H_2O$ (l. c. 82), der Ganomalith $Si_3O_{11}Pb_3(Ca, Mn)_2$ (l. c. 125). Dagegen ist wegen ihres komplizierten Charakters als Doppelsalz vielleicht das Vikarieren von *Ca* und *Mg* erlaubt im Melilith $Si_5O_{19}(Al, Fe)_2(Ca, Mg)_6$ (l. c. 123) und im Wattevillit $[SO_4]_2(Ca, Mg)(Na, K)_2.2H_2O$ (l. c. 65); im letzteren Falle ist vielleicht auch das Vikarieren von *K* und *Na* möglich. Ebenso ist es wohl erlaubt, wie Groth es thut, Datolith $SiO_4Ca[B.OH]$ mit Euklas $SiO_4Be[Al.OH]$ (l. c. 106) für isomorph zu erklären, ebenso wie man den Kalkuranglimmer $[PO_4]_2[UO_2]_2Ca.8H_2O$ mit dem Kupferuranglimmer $[PO_4]_2[UO_2]_2Cu.8H_2O$ (l. c. 84) als isodimorph betrachten kann, weil man in beiden Fällen mit Doppelsalzen (wie beim Granat) zu thun hat. — Auch die von Groth in der Einleitung seiner Tabell. Übers. (S. 6) geäusserte Ansicht, dass das Calcium eine „vermittelnde Stellung" einnimmt zwischen der Gruppe des *Sr*, *Ba*, *Pb* und der Gruppe des *Mg*, *Zn*, *Fe* etc., kann ich nicht zugeben. Das *Ca* gehört vollkommen in die erste Gruppe und muss ebenso streng wie *Sr*, *Ba* und *Pb* von den *Mg*-Metallen getrennt werden. Vergl. auch Diese Zeitschr. **15**, 542, Anm. 3, 1894.

[1]) Neues Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 150.

halten werden müssen, als jetzt geschieht. Der reine Manganaugit (Rhodonit) $MnSiO_3$ ist triklin, bildet jedoch isodimorphe Mischungen mit dem analogen rhombischen Magnesiumaugit ($MgSiO_3$) und dem analogen monoklinen Eisenaugit ($FeSiO_3$)[1]. Sobald jedoch Calcium zu dem $MnSiO_3$ zutritt, bildet sich ein Doppelsalz $CaMnSi_2O_6$, welches zwar noch nicht im ganz reinen Zustande angetroffen ist[2], aber wahrscheinlich triklin krystallisiert. Es wird sich zwar isodimorph mit den analogen monoklinen Doppelsalzen $CaMgSi_2O_6$ und $CaFeSi_2O_6$ mischen können, jedoch **nicht** mit den einfachen Silikaten. Die Behauptung, dass $CaMnSi_2O_6$ deshalb triklin ist, weil $MnSiO_3$ triklin ist, erscheint mir ebenso unerlaubt wie den Grund des monoklinen Systems des Diopsids in dem monoklinen Wollastonit zu suchen. Die obige Betrachtung verlangt, dass in den manganhaltigen Augiten immer ein Mol. $CaSiO_3$ gegenüber einem Mol. $(Mg, Fe, Mn)\,SiO_3$ auftreten soll, ebenso wie dies bei den thonerdefreien monoklinen Augiten schon längst konstatiert ist. Dass dies im ersten Fall noch nicht genügend nachgewiesen ist, und man hierbei meistens leider das Calcium als vikarierendes Metall neben dem Mg, Fe etc. stellt[3], ist wohl eine Folge davon, dass man die verhältnismässig seltenen Manganaugite noch nicht so gründlich untersucht hat, wie die übrigen petrographisch auftretenden Pyroxene. Auch bei jenen muss man nach meiner Ansicht mit dem Nachweis anfangen, dass der reine Manganaugit $MnSiO_3$ und der reine Mangankalkaugit $MnCaSi_2O_6$ zwei ganz verschiedene Sachen sind, die zwar beide triklin sein können, jedoch niemals isomorph. Auch hier könnten Ätzfiguren den überzeugenden Beweis liefern[4].

Im Anschluss an das vorige möchte ich, anstatt des bis jetzt üblichen, das folgende Schema für die thonerde- (resp. eisenoxyd-) freien Pyroxene vorschlagen.

---

[1] Das reine $FeSiO_3$ ist zwar noch nicht in der Natur beobachtet, es krystallisiert jedoch als Schlacke in der Augitform.

[2] Die sogenannten **Bustamite**, welche den kalkreichsten Manganaugit darstellen, enthalten 18·2 bis 21·0% CaO, was ziemlich genau mit dem reinen $CaMnSi_2O_6$ übereinstimmt (**Naumann-Zirkel**, Mineralogie 1885, S. 665; **Rammelsberg**, Mineralchemie 1875. S. 393).

[3] **Groth** (l. c. 131) schreibt z. B. $(Mn, Ca)\,SiO_3$ oder $(Ca, Fe, Mn)\,SiO_3$, und nimmt hier isomorphe Mischung mit dem einfachen $MnSiO_3$ an.

[4] Die bis jetzt scheinbar vorkommende ununterbrochene Reihe von reinem $MnSiO_3$ bis zu $MnCaSi_2O_6$ wird jedoch wahrscheinlich bei näherer Untersuchung ihre Erklärung darin finden, dass manche der Zwischenglieder faserige Aggregate bilden (mechanische Gemische von $MnSiO_3$ und $MnCaSi_2O_6$ in verschiedenen Verhältnissen).

A. **Einfache Bisilikate der Magnesiummetalle** (Mg, Fe, Mn)[1] **und ihre isomorphen Mischungen.**

a. Rhombische

$MgSiO_3$ (Enstatit) — $(Mg, Fe)SiO_3$ (Bronzit, Hypersthen).

b. Monokline

$FeSiO_3$ (künstlich: Eisenschlacke).

c. Trikline

$MnSiO_3$ (Rhodonit). — $(Mn, Fe)SiO_3$ (manganreiche Eisenschlacke).

B. **Einfache Bisilikate der Calciummetalle** (Ca, Sr, Ba, Pb)[2].

d. Monokline

$CaSiO_3$ (Wollastonit).

C. **Doppelsilikate und ihre isomorphen Mischungen.**

e. Monokline

$CaMgSi_2O_6$ (Diopsid) — $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ (Salit, Malakolit).

$CaFeSi_2O_6$ (Hedenbergit).

f. Trikline

$CaMnSi_2O_6$ (Bustamit)[3] — $Ca(Mn, Fe, Mg, Zn)Si_2O_6$ (Pajsbergit, Fowlerit).

Die thonerde- und eisenoxydhaltigen Silikate nehme ich hier nicht in die Betrachtung auf, weil sie mit der hier behandelten Frage (die Trennung der einfachen Salze und der Doppelsalze) nicht direkt in Berührung stehen[4].

---

[1] Die einfachen Bisilikate der übrigen Metalle der Magnesiumreihe (des Zinks, Kobalts, Nickels, Kupfers, Kadmiums), sind noch nicht entdeckt oder künstlich dargestellt.

[2] Weder die reinen Bisilikate des Sr, Ba und Pb, noch ihre isomorphe Mischungen mit $CaSiO_3$ sind bis jetzt in der Natur entdeckt oder künstlich dargestellt.

[3] Nach meiner Ansicht ist also das Doppelsilikat $CaRSi_2O_6$ dimorph (monoklin und triklin). Ob es gerade in den triklinen Formen so manganreich zu sein braucht, ist noch nicht so ganz sicher. Der trikline Babingtonit, welcher immer unter den Manganaugiten aufgeführt wird, hat (vergl. die Analysen in Hintze, Handbuch Min. **1**, 1171) nur wenig (1·15, 1·25, 1·80, 2·39, 3·22%) MnO, und wird in dieser Hinsicht von manchen monoklinem Augit (mit 4, 6, 8, 9—10% MnO, Hintze, 1104—1113) übertroffen.

[4] Der Bröggerschen Auffassung (Zeitschr. f. Krystallogr. **10**, 500. 1885) der Pyroxene, welche bei den drei Silikaten $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $MnSiO_3$ zwar Morphotropie annimmt, jedoch der Grothschen Erklärung der Isodimorphie nicht zustimmt, kann ich nicht beipflichten, indem ich letztere viel annehmbarer finde als die Bröggersche der direkten Mischung zweier Körper von verschiedenen Krystallsystemen, was bis jetzt immer und wohl mit vollstem Recht als unmöglich gegolten hat. Ausserdem stehen Morphotropie und Isodimorphismus durchaus in keinem prinzipiellen Gegensatz, indem sogar zwei dimorphe Modifikationen derselben Substanz morphotrop sein können. [Hintze (Nat.-hist. Ver. Bonn 1884, 273 und Handbuch der Min. **1**, 959) hat sich jedoch der Bröggerschen Auffassung angeschlossen.]

Was die Hornblendegruppe betrifft, so kommt mir die Grothsche Parallelstellung der Pyroxen- und Amphibolreihe, sogar bis in die Dreiteilung (rhombisch, monoklin, triklin) allerdings etwas forciert vor. Rein theoretisch braucht natürlich diese Übereinstimmung gar nicht zu existieren. Wenn auch die monoklinen Bisilikate in zwei Modifikationen (der augitischen und der amphibolischen Modifikation) auftreten können, so braucht dies durchaus nicht bei dem rhombischen $MgSiO_3$ oder dem triklinen $MnSiO_3$ der Fall zu sein. Dies würde allerdings ein grosser Zufall sein. Hintze (Handb. Mineralogie **1**, 1180) bezweifelt, ob es überhaupt rhombische Amphibole giebt: „Das optische Verhalten des Anthophyllits (welcher nach Descloizeaux auf Grund optischer Untersuchung rhombisch sein soll) allein ist kein zureichender Beweis, da auch bei notorisch monoklinen Amphibolen eine optische Elastizitätsaxe sich bis zur Parallelität der Prismenkante nähert". Ausserdem ist der Kupferit, welcher sogar viel *Mg*-reicher ist als der Antophyllit und somit um so eher rhombisch sein sollte, entschieden monoklin (Hintze, l. c. 1182). Auch hier konnten vergleichende Ätzversuche zwischen Kupferit und Antophyllit vielleicht ebenfalls den monoklinen Charakter des letzteren nachweisen. Betrachtet man weiter die sogenannten „Manganamphibole", welche ebenso wie die Manganaugite triklin sein sollen, so giebt es eigentlich gar keine manganreiche Hornblende, wenigstens kann man das trikline System in der Hornblende durchaus nicht mit den *Mn*-Reichtum in direkte Verbindung bringen, indem der einzige trikline Amphibol, welches bis jetzt existiert, der Änigmatit, nur 1 bis 2% MnO enthält, während es monokline Amphibole giebt mit 3, 5, 7 bis 10% MnO. Die Dreiteilung der Amphibole ist also offenbar viel zu stark, die der Pyroxene nach der Schablone geschnitten, und soll die Hornblendegruppe lieber ganz unabhängig von der Augitgruppe behandelt werden.

Die Olivingruppe. Auch bei den Monosilikaten der bivalenten Metalle ist das Doppelsalz von den einfachen Salzen zu entfernen und nicht, wie jetzt geschieht[1], mit ihnen in eine isomorphe Reihe zu stellen. Schon ein einfacher Vergleich der Axenverhältnisse der einfachen Salze:

Mg_2SiO_4 (Forsterit)	$a:b:c =$	0·4648 : 1 : 0·5857,
Fe_2SiO_4 (Fayalit)		0·4584 : 1 : 0·5793,
Mn_2SiO_4 (Tephroit)		0·4621 : 1 : 0·5914,

und ihrer isomorphen Mischungen:

[1] Groth, Tabell. Übers. d. Min. 1889, S. 110.

$(Mg, Fe)_2SiO_4$ (Olivin)[1] $a:b:c = 0{\cdot}4657:1:0{\cdot}5865$,
$(Mg, Fe)_2SiO_4$ (Hyalosiderit) $0{\cdot}4681:1:0{\cdot}5899$,
$(Mg, Fe)_2SiO_4$ (Hortonolith) $0{\cdot}4663:1:0{\cdot}5803$,
$(Fe, Mn)_2SiO_4$ (Knebelit)[2] $0{\cdot}467:1:?$
$(Mn, Mg)_2SiO_4$ (Pikrotephroït)[3], Axenverhältnis wie beim Tephroït,

mit den Doppelsalzen:

$CaMgSiO_4$ (Monticellit) $a:b:c = 0{\cdot}4337:1:0{\cdot}5757$,
$CaFeSiO_4$ (Eisenkalkolivin)[4] $0{\cdot}4366:1:0{\cdot}5783$,

zeigt, wie stark die letzteren, besonders in der Axe a von den anderen, welche unter sich gut übereinstimmen, abweichen. Ein vergleichendes Studium der Ätzfiguren würde vielleicht auch hier die aus chemischen Gründen so notwendige Abtrennung bestätigen. Dass die äusserliche Formanalogie zwischen Monticellit und Olivin nichts weiter ist, als die morphotropische Ähnlichkeit, welche so oft zwischen Doppelsalz und einfachem Salz herrscht, hob ich früher hervor[5]).

Das Zinkmonosilikat Zn_2SiO_4 kommt bekanntlich nicht rhombisch vor, sondern hexagonal als Willemit. In isomorpher Mischung tritt es jedoch rhombisch auf im Röpperit $(Fe, Mn, Zn)_2SiO_4$ mit ca. 11 % ZnO). —

[1]) Olivin enthält 5—25 % FeO, Hyalosiderit 28—30 % FeO, der Hortonolith 44 % FeO, die Fayalite 53—71 % FeO, so dass die ganze isomorphe Reihe $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ziemlich vollständig und ohne Lücke in der Natur vertreten ist.

[2]) Dasselbe ist der Fall mit der isomorphen Reihe $(Fe, Mn)_2SiO_4$, indem die Fayalite 0—17 % MnO, die Knebelite 18—35 % MnO, die Tephroïte bis 70 % MnO enthalten.

[3]) Die $(Mn, Mg)SiO_4$-Reihe ist auch vorhanden. Die reinen Tephroïte enthalten 0—3 % MgO, die Pikrotephroïte (wie Dana die Mg-reichen Tephroïte nannte), 8—21 % MgO; dagegen sind die MgO-reichen Glieder zwischen diesen und dem Forsterit (Mg_2SiO_4), welcher höchstens 1·7 % MnO enthält, nicht vertreten.

[4]) Der Eisenkalkolivin ist bis jetzt noch nicht in der Natur als Mineral beobachtet, sondern wohl künstlich in schwedischen Eisenschlacken. Der Mangankalkolivin $(CaMnSiO_4)$ ist bis jetzt nicht im reinen Zustande beobachtet, obwohl ein $Ca(Mn, Fe)SiO_4$ mit 18 % FeO und 15 % MnO in Krystallen in nordamerikanischen Eisenhochofenschlacken beobachtet ist. Herr C. Hintze, dessen ausgezeichnetem Handbuch der Mineralogie (Bd. 1, 23—24) ich diese Details entnehme, schreibt jedoch die Formel des Eisenkalkolivins als $(Ca, Fe)_2SiO_4$ nicht richtig, indem hier Ca und Fe nicht als vikarierende Metalle aufgefasst werden können, sondern, ebenso wie bei dem Monticellit (welchen Hintze (l. c. S. 6) richtig als $MgCaSiO_4$ schreibt), stets getrennt zu schreiben sind.

[5]) Neues Jahrb. f. Min. (1891) **1**, 151, 157, vergl. auch Arzruni, Phys. Chem. der Krystalle (1893), S. 289. Erwähnt sei noch, dass das reine Calciummonosilikat oder der Kalkolivin Ca_2SiO_4 unbekannt ist, dass man jedoch jetzt schon sagen kann, dass es (ebenso wie der Wollastonit in der Pyroxenreihe) weder mit Mg_2SiO_4 noch mit $CaMgSiO_4$ isomorph sein wird, sondern höchstens morphotropische Ähnlichkeit hiermit zeigen kann.

Auch der künstliche, in Freiberger Bleischlacken angetroffene, rhombische Zinkfayalit hat sogar 18·55 % ZnO, — so dass Zn_2SiO_4 wohl mit Recht als dimorph anzunehmen ist. Auffallend ist es mit Hinsicht hierauf, dass bis jetzt die Willemitgruppe noch oft als unabhängig von der Olivingruppe behandelt wird (z. B. Naumann-Zirkel, 1885, S. 291 u. 593; im Hintze **1**, 34), während Groth (Tab. Übers. 1889 S. 111) sie mit Recht zusammen in eine isodimorphe Gruppe stellt. — Nach der Bröggerschen Auffassung brauchte man auch hier keine Isodimorphie anzunehmen, was nach meiner Ansicht jedoch mit Rücksicht auf die stark ZnO-haltigen rhombischen Glieder vollkommen berechtigt ist[1]).

Die Zirkon-Rutilgruppe bietet ein ähnliches Beispiel, wo zwar äussere Formanalogie herrscht, wo jedoch chemische Bindung und isomorphe Mischung nicht genug auseinander gehalten worden sind, und wo vielleicht die Ätzmethode nützlich wirken könnte.

Betrachtet man diese Gruppe, wie sie jetzt gewöhnlich zusammengestellt wird[2]):

Rutil	TiO_2	Quadratisch	$a : c$ = 1 : 0·6440
Zirkon	$ZrSiO_4$	„	= 1 : 0·6404
Zinnstein	SnO_2	„	= 1 : 0·6723
Polianit	MnO_2	„	= 1 : 0·6647,

so meint man hierin auf den ersten Anblick eins der schönsten Beispiele von Isomorphie anzutreffen, als welches es auch immer gegolten hat, besonders wenn man hier noch die übrigen quadratischen Bioxyde hinzufügt, welche fast alle nicht als Minerale bekannt, sondern künstlich dargestellt sind, wie:

Zirkoniumdioxyd	ZrO_2	Quadratisch	$a : c$ = 1 : 0·6707
Molybdändioxyd	MoO_2	„	= 1 : 0·5774
Thoriumdioxyd	ThO_2	„	= 1 : 0·6272
Rutheniumdioxyd	RuO_2	„	= 1 : 0·6924
Bleidioxyd	PbO_2[3])	„	= 1 : 0·6764[4]).

[1]) Ja, ich möchte fast noch einen Schritt weiter gehen und behaupten, dass, auch wenn diese fehlten, man doch Isodimorphismus auf rein chemischer Grundlage annehmen dürfte. Wenn die Isomorphie resp. Isodimorphie zwischen zahlreichen Mg- und Zn-Salzen (Sulfate, Chloride, Nitrate, Karbonate etc.) sicher nachgewiesen ist, darf man auch Isodimorphie annehmen zwischen dem rhombischen Mg_2SiO_4 und dem hexagonalen Zn_2SiO_4, besonders weil beide als Mineralien auftreten und Mischversuche aus gemeinschaftlicher Lösung noch nicht gemacht sind.

[2]) z. B. in Groths Tabell. Übers. S. 39.

[3]) Nach Ayres in Danas Mineralogie (1892) S. 239.

[4]) Auch das Tellurdioxyd TeO_2 ist nach Klein und Morel quadratisch, jedoch wegen dem abweichenden Axenverhältnis wohl nicht isomorph mit den Gliedern der SnO_2-Reihe.

Bei näherer Überlegung kommt einem diese Isomorphie jedoch sehr bedenklich vor, und zwar auf chemischem Grunde, indem die betreffenden Metalle zwar tetravalent sind, jedoch deshalb noch durchaus nicht isomorph. — Die Thatsache, dass alle Zirkone, welche analysiert sind, ein konstantes Verhältnis gleicher Moleküle ZrO_2 und SiO_2 zeigen, verrät einen chemischen Kontrast zwischen Zirkonium und Silicium, welche jede Isomorphie beider ausschliesst. Die Formübereinstimmung zwischen dem Doppeloxyd $ZrSiO_4$ und dem einfachen Oxyd ZrO_2 ist also höchstens nur Folge von Morphotropie[1]).

Wie auch die noch dunklen Isomorphieverhältnisse der übrigen Bioxyde beschaffen sein mögen, so viel ist sicher, dass das SiO_2 von dem ZrO_2 zu entfernen ist[2]). Vielleicht auch von dem TiO_2, indem SiO_2 und TiO_2 nicht die geringste Neigung zu inniger Mischung zeigen, indem man bekanntlich Quarze hat, welche von roten Rutilnadeln durchspickt sind (und beide also offenbar gleichzeitig in der wässerigen Lösung existiert haben müssen), wobei die Quarzsubstanz selbst wie immer

[1]) Auch die Verdoppelung der chemischen Formel, welche Groth (Tabell. Übers. S. 39) hier anwendet, indem er Zinnstein $SnSnO_4$ und Rutil $TiTiO_4$ schreibt aus Analogie mit Zirkon $ZrSiO_4$, kann ich (ebenso wie früher bei dem Calcit, S. 606, Anm.) nicht für erlaubt betrachten. Eine solche künstliche Herbeiführung der chemischen Analogie kann zwar auf Grund von echter Isomorphie, also bei nachgewiesener Mischfähigkeit von SnO_2 (resp. TiO_2) und $ZrSiO_4$, zugelassen werden, nicht jedoch nur auf Grund von äusserer Formanalogie, wenn die Mischfähigkeit vollkommen fehlt, so dass, ungeachtet der ähnlichen Form der Krystalle, wahrscheinlich die Krystallmoleküle ganz andere Formen haben, was vielleicht durch Ätzversuche klargelegt werden könnte, so dass die Krystalle zu zwei verschiedenen der 32 Abteilungen gehören könnten. — Es ist also nach meiner Ansicht besser, statt den Kontrast zwischen einfachem Oxyd und Doppeloxyd durch Formelverdoppelung zu verwischen, gerade diesen aus chemischem Grunde unzweifelhaft bestehenden Unterschied kräftig hervortreten zu lassen.

[2]) Man soll also ja nicht versuchen, verschiedene Modifikationen dieser Bioxyde, welche zufälligerweise im Krystallsystem abweichen, miteinander für isodimorph zu erklären, wie solche leichte Spekulationen leider nur noch zu oft in Gebrauch sind, wie z. B. in Naumann-Zirkels Elemente der Mineralogie 12. Aufl. 1885, S. 398, wo das Vorkommen des künstlichen ZrO_2 sowohl in quadratischen Krystallen als auch in hexagonalen, tridymitähnlichen Blättchen als Grund für die Isomorphie angeführt sind und deshalb auch vermutet wird, „dass noch einmal tetragonale Kieselsäure erzeugt werden könne". Nun haben später vom Rath und Mallard (Bull. soc. min. **13**, 178. 1890) allerding seine quadratische, pseudoreguläre Modifikation des SiO_2 beschrieben, aber sie darf nicht ohne weiteres als die erwähnte mit ZrO_2 isomorphe Modifikation aufgefasst werden. Ebensowenig kann man die von Michel-Lévy und Bourgeois (C. r. **94**, 1365. 1882) dargestellte hexagonale Modifikation des SnO_2 als Beweis für die Isodimorphie von SnO_2 mit SiO_2 annehmen.

farblos und chemisch rein ist. Obwohl die Mischung in diesem Falle zwar nur eine isodimorphe sein könnte, spricht der absolute Mangel an Mischfähigkeit zwischen zwei Körpern mit solcher grossen chemischen Analogie sehr für Nicht-isomorphie. Ähnliches Verhältnis herrscht zwischen Quarz und Zinnstein, welche bekanntlich in den Zinnerzlagerstätten zusammen vorkommen, obwohl hier sowohl der Quarz SnO_2-frei als der Zinnstein SiO_2-frei ist.

Jedoch auch die anderen Bioxyde unter sich zeigen oft ähnlichen Mangel an Mischfähigkeit, die bei solchen anscheinend ausgezeichnet isomorphen Körpern höchst auffallend ist. So enthält Zinnstein niemals Titansäure oder ZrO_2, obwohl die zinnsteinhaltigen Granite bekanntlich rutil- und zirkonhaltig sind[1]).

[1]) Nebenbei mag noch aufmerksam gemacht werden auf die merkwürdige dunkelbraune bis schwarze Farbe der Zinnsteinkrystalle, während reines SnO_2 vollkommen farblos ist. Die Analysen geben als Hauptverunreinigung des Zinnsteins immer Eisenoxyd (Fe_2O_3) an bis zu ca. 9%, was jedoch, weil die braune Färbung des Zinnsteins vollkommen dilut ist, schwer zu begreifen ist und jedenfalls, weil es an einem dem MnO_2 analogen Bioxyd des Eisens fehlt, nicht als isomorphe Mischung zu deuten ist. Merkwürdigerweise macht keins der chemischen oder mineralogischen Lehrbücher auf das auffallende dieser Mischungserscheinung, welche ich vorläufig zu nichts andern als zu den anomalen Mischungen rechnen kann, aufmerksam. Sehr wichtig wären hier künstliche Darstellungen des SnO_2, welches rein in farblosen Krystallen auftritt, in eisenoxydhaltige Lösungen. — Der künstliche Zinnstein, welcher oft in Glocken- oder Geschützgiessereien bei partieller Oxydation der geschmolzenen Bronze entsteht (Bourgeois, Bull. soc. min. **11**, 60), bildet wasserklare Krystalle, so dass es sich weder mit CuO noch mit Cu_2O mischt, welche ebenfalls bei der genannten Oxydation entstehen. Das SnO_2 mischt sich also durchaus nicht mit jedem anderen Oxyd. Die Vorliebe des SnO_2 für das Fe_2O_3 ist deshalb recht schwer zu begreifen. — Eine ähnliche, höchst auffallende anomale Mischung, auf welche ebenfalls niemals die gehörige Aufmerksamkeit gerichtet worden ist, bietet uns der Rutil. Das quadratische TiO_2 bildet, künstlich dargestellt, vollkommen farblose Krystalle, wie solches denn auch bei der reinen Titansäure zu erwarten ist. Dennoch besitzen fast alle Rutile, welche in der Natur vorkommen, die bekannte dunkelbraunrote Farbe, welche, wie die Dünnschliffe uns lehren, vollkommen dilut und durchaus keinem Pigment zuzuschreiben ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier die Färbung, welche bedeutend intensiver ist als beim Zinnstein, nicht dem Eisenoxyd zuzuschreiben ist, sondern einem besonderen Oxyd des Titans. Michel (Compt. rend. **115**, 1020) erhielt neuerdings künstliche Rutilkrystalle, welche tiefblau gefärbt waren und, in einer oxydierenden Atmosphäre erhitzt, die eigentümliche rote Färbung der natürlichen Rutile annahmen. — Weil die blaue Farbe, welche bekanntlich auch oft in natürlichen Anataskrystallen auftritt, so gut wie sicher einem niederen Titanoxyd, wahrscheinlich Ti_3O_5, zuzuschreiben ist (farblose Anataskrystalle werden in Wasserstoff erhitzt blau), ist die rote Färbung, welche durch Oxydieren daraus entsteht, vermutlich ein zwischen dem blauen Oxyd Ti_3O_5 und dem farblosen TiO_2 liegendes Oxyd des Titans.

Wie die Isomorphieverhältnisse bei den quadratischen Bioxyden sich später entwickeln werden, ist jetzt nicht sicher zu entscheiden. Neben künstlichen Mischungsversuchen[1]) werden es besonders Ätzversuche sein, welche die innere Struktur erschliessen und vielleicht ganz andere Deutungen notwendig machen werden, als die jetzige (auf die grobe Übereinstimmung der chemischen Formeln und der äusseren Krystallformen basierte) des echten Isomorphismus.

Nicht bloss die Bioxyde der tetravalenten Elemente, sondern diese Elemente selbst werden ungeachtet ihrer Gleichwertigkeit durchaus nicht direkt isomorph und mischfähig sein, obwohl ihre Krystallformen bisweilen übereinstimmen mögen. So zweifle ich z. B. an der Isomorphie von Kohlenstoff und Silicium, obwohl beide reguläre Oktaëder bilden[2]), wegen der Existenz einer chemischen Verbindung *CSi* mit gleichen Molekülen. Nur hier würde vielleicht die vergleichende Untersuchung der Ätzeindrücke auf die Oktaëderflächen beider Elemente den Beweis geben können.

Ein anderes Beispiel, wo Ätzfiguren uns Auskunft geben können, ist die alte Streitfrage, ob Dioptas mit Willemit isomorph ist. Ebenso wie die Glieder der Willemitgruppe[3]):

Willemit Zn_2SiO_4	Hexagonal	$a:c$	$= 1:0{\cdot}6697$
Troostit $(Zn.Mn)_2SiO_4$	„		$= 1:0{\cdot}6697$
Phenakit Be_2SiO_4	„		$= 1:0{\cdot}6611$,

krystallisiert Dioptas im selben Krystallsystem, jedoch mit abweichendem Axenverhältnis:

Dioptas CuH_2SiO_4 Hexagonal $a:c = 1:0{\cdot}5281$.

Man kann jedoch, wie Rammelsberg bemerkt, leicht dem Dioptas ein dem Willemit ähnliches Axenverhältnis geben, weil die Hauptaxen beider

Überhaupt ist schon lange bekannt, dass reines TiO_2 beim Glühen von weiss in rötlichbraun übergeht, und diese Farbe um so intensiver wird, je höher die Temperatur steigt (Graham-Otto **2**, 998. 1881). Dennoch ist auch hier die innige Mischung zweier verschiedener Oxyde etwas höchst auffallendes und die Erscheinung wiederum in die Gruppe der anomalen Mischungen zu reihen.

[1]) Besonders der farblosen, SnO_2, TiO_2, ZrO_2, mit den gefärbten, wie MnO_2, PbO_2, RuO_2.

[2]) Das erste als Diamant, das zweite als sogen. krystallisiertes Silicium. (Diese Zeitschr. **15**, 531, Anm. 2.) Ausserdem ist das Siliciumkarbid *CSi* nicht regulär, sondern bildet angeblich rhombische Tafeln.

[3]) Am besten durch oxydierendes Ätzen, z. B. indem man beide Oktaëder in geschmolzenen Salpeter taucht (die schönen dreieckigen Ätzfiguren, welche auf Diamant in einem Sauerstoffstrom entstehen, wird man wahrscheinlich beim krystallinischen Silicium nicht erhalten, weil sich dieses im Sauerstoffstrom, sogar in der Weissglut, nicht ändert).

sich wie 4:5 verhalten. Die Ansicht der Nichtisomorphie, wie sie von Groth angenommen wird, ist jedoch nach meiner Ansicht viel richtiger, indem ein Zinksilikat zwar isomorph sein kann mit einem analogen Kupfersilikat, jedoch nicht mit einem Wasserstoffkupfersilikat, welches notwendigerweise als eine Art Doppelsalz nicht mit dem einfachen Salz isomorph sein kann. — Zwar ist es auffallend, dass sowohl Dioptas als Willemit zu derselben Krystallabteilung (hexagonal, rhomboëdrisch-tetartoëdrisch) [1]) gehören. Ätzversuche werden jedoch vielleicht Unterschiede sehen lassen.

Obige Beispiele, welche wahrscheinlich noch leicht durch viele andere, sowohl aus der Mineralogie als auch aus der Chemie, zu vermehren [2]) wären, mögen genügen. Sie zeigen deutlich, welches grosse und fruchtbare Arbeitsfeld die Ätzmethode noch hat und wie durch eine Verknüpfung des Studiums der Isomorphie mit dem der Ätzmethode letzterer nicht bloss eine Reihe interessanter Aufgaben gestellt werden, sondern dass sie hierdurch überhaupt erst recht an praktischen Wert und zugleich an geistiger Bedeutung gewinnen würde.

Grundlage des ganzen Studiums im oben angegebenen Sinne ist die Untersuchung der Ätzfiguren von unzweifelhaft isomorphen Körpern. Glücklicherweise können wir dieses Problem als in ziemlich befriedigender Weise gelöst betrachten, indem bis jetzt schon acht Gruppen isomorpher Körper auf ihre Ätzfiguren untersucht sind, was wir fast ausschliesslich Herrn Baumhauer selbst zu danken haben.

1. Die Gruppe der Alaune. Schon früher [3]) (1874) untersuchte Baumhauer $K(Al_2)$-Alaun, $K(Cr_2)$-Alaun und $K(Fe_2)$-Alaun und

---

[1]) Beim Willemit hat neulich Penfield die Tetartoëdrie nachgewiesen durch die Entdeckung tetardoëdrischer Gestalten.

[2]) Ein weiteres Beispiel wäre noch das hexagonale Aluminiumborat (Jeremejewit, $AlBO_3$ mit ca. 4% Fe_2O_3), welches von R. Brauns (Opt. Anom. 280. 1891) als eine Mischung der drei Oxyde Al_2O_3, Fe_2O_3 und B_2O_3 betrachtet wurde, während Arzruni (Physik. Chemie der Kryst. S. 346) mit Recht darauf hinweist, dass im genannten Mineral das Verhältnis $B_2O_3:(Al, Fe)_2O_3$ genau wie 1:1 ist, so dass wir es hier also sicher mit einer Verbindung (einem Aluminiumborat) zu thun haben, welche mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 nicht isomorph ist, ungeachtet der Übereinstimmung des Krystallsystems. Ausserdem ist schon nachgewiesen, dass das $AlBO_3$ und das Al_2O_3 (resp. Fe_2O_3) zwei verschiedene Arten von Hemiëdrie angehören (das erste pyramidal-hemiëdrisch, die beiden letzten rhomboëdrisch). Wir haben also hier wiederum einen Beweis, wie eine chemische Verbindung mit ihren Komponenten zwar formanalog, jedoch niemals echt isomorph sein kann. Auch hier hätte die Ätzmethode die dankbare Aufgabe, das Unmögliche des Isomorphismus aus den Ätzfiguren beider Körper überzeugend nachzuweisen.

[3]) Ber. der k. bayr. Akad. d. Wiss. 1874.

fand hier gleiche oder fast ganz ähnliche Ätzfiguren. Auch neuerdings[1]) (1894) verglich Baumhauer $K(Al_2)$-Alaun mit $Tl(Al_2)$-Alaun und fand auch hier nur geringfügige Unterschiede in den Ätzfiguren. Auch wurden Mischkrystalle dieser beiden Alaune untersucht und hierbei ebenfalls fast vollkommen ähnliche Ätzfiguren angetroffen.

2. Die Gruppe der regulären Nitrate von Baryum, Strontium und Blei wurde von L. Wulff[2]) untersucht. Er fand, dass die drei isomorphen Salze SrN_2O_6, BaN_2O_6 und PbN_2O_6 gleiche Ätzfiguren erhielten, sowohl was ihre Krystalle mit rechter als die mit linker Tetartoëdrie betrifft.

3. Die Gruppe der Calcium- und Strontiumhyposulfate wurde von Baumhauer untersucht[3]). Er fand, dass die hexagonalen und isomorphen Salze $CaS_2O_6 + 4Aq$ und $SrS_2O_6 + 4Aq$ ähnliche Ätzfiguren zeigten, welche nur etwas weniger vollkommen ausgebildet waren.

4. Die Gruppe der monoklinen Doppelsulfate $R_2R(SO_4)_2 + 6Aq$. Hiervon untersuchte Baumhauer schon früher[4]) (1873) die Glieder K_2Ni, $(NH_4)_2Ni$, $(NH_4)_2Fe$. Neuerdings[5]) (1894) auch $(NH_4)_2Mg$ und K_2Fe; daneben auch die Mischkrystalle von $(NH_4)_2Mg$ und K_2Mg und die von $(NH_4)_2Mg$ und $(NH_4)_2Fe$. Die genannten Doppelsalze, sowie die Mischkrystalle, zeigten sämtlich ähnliche Ätzfiguren.

5. Die Gruppe KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, KH_2AsO_4, $(NH_4)H_2AsO_4$, deren Glieder bekanntlich so schön in quadratischen Säulen krystallisieren, wurden ebenfalls neuerdings von Baumhauer[6]) untersucht. Er machte hierbei erstens die interessante Entdeckung, dass diese Salze nicht, wie bis jetzt immer angenommen, holoëdrisch waren, sondern nach ihren Atzfiguren unzweifelhaft hemiëdrisch. Weiter traf er auch wiederum Übereinstimmung der Ätzfiguren bei diesen isomorphen Körpern.

6. Magnesium- und Eisenkarbonat ($MgCO_3$ und $FeCO_3$). Beide zeigen nach den jüngsten Untersuchungen von Becke und Baumhauer[7]) entschieden Ähnlichkeit in den Ätzfiguren und unterscheiden sich in

[1]) Die Resultate der Ätzmethode S. 45.
[2]) Zeitschr. f. Kryst. **4**, 142. 1880.
[3]) Zeitschr. f. Kryst. **1**, 54. 1877.
[4]) Pogg. Ann. **150**, 619. 1873.
[5]) Die Resultate der Ätzmethode S. 46.
[6]) Die Res. der Ätzm. S. 43. Mischkrystalle sind hier (wenigstens zwischen den K- und NH_4-Salzen), wie ich früher zeigte (Diese Zeitschr. **3**, 554), nicht möglich, indem nur warzenförmige Aggregate entstehen.
[7]) Die Res. der Ätzm. S. 67.

dieser Beziehung, wie vorher erwähnt, vollkommen von Calcit und Dolomit.

Bei den fünf ersten Gruppen war Wasser, bei der sechsten Salzsäure die Ätzflüssigkeit.

7. Die Spinell-Gruppe. Die bekanntlich sämtlich in regulären Oktaëdern auftretenden Glieder der Spinellgruppe ($RO.R_2O_3$) zeigen nach den Untersuchungen Beckes[1]) ganz ähnliche Ätzfiguren. Magnetit ($FeO.Fe_2O_3$), Spinell ($MgO.Al_2O_3$), Pleonast ($FeO.Al_2O_3$), Franklinit ($ZnO.Fe_2O_3$) gaben bei der Ätzung, sowohl mit siedender Salzsäure, als auch mit saurem schwefelsaurem Kalium oder mit schmelzendem Ätzkali, jedesmal bei dem gleichen Ätzmittel die gleichen Ätzfiguren oder zeigten diese wenigstens keine wesentlichen Differenzen[2]).

8. Die Apatitgruppe. Die hexagonalen Glieder, Apatit, Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit, wurden schon 1876 von Baumhauer auf ihre Ätzfiguren untersucht[3]). Die Ätzflüssigkeit war Salpetersäure. Leider wurden damals die Ätzversuche nicht mit genügend verschiedenem Konzentrationsgrad der Säure angestellt und waren auch beim Vanadinit nur ganz kleine Krystalle vorhanden, so dass die Hemiëdrie, welche beim Apatit sehr deutlich auftritt, bei den übrigen Gliedern der Gruppe nur teilweise und undeutlich nachgewiesen werden konnte. Die neuesten Ätzversuche Baumhauers[4]) (1894), welche an besseren Krystallen und mit verschieden konzentrierten Säuren angestellt wurden, machen es so gut wie absolut sicher, dass bei allen vier Gliedern der Apatitgruppe derselbe Hemiëdriegrad und ähnliche Ätzfiguren vorkommen.

Leider war die älteste Versuchsreihe der Apatitgruppe Ursache, dass ein sonst so gerecht urteilender Forscher wie Arzruni in seinem

---

[1]) Tschermaks Min. Mitteil. 7, 200. 1885.

[2]) Als recht merkwürdig mag hier noch erwähnt werden, dass der Kobaltnickelkies (Linneït), welcher die Formel Co_3S_4 besitzt (ein Teil des Co ist durch Ni vertreten) und ebenfalls in regulären Oktaëdern krystallisiert, bei der Ätzung mit Säuren zwar ähnliche, mit schmelzendem Ätzkali dagegen ganz andere Ätzfiguren zeigte als die Glieder der Spinellgruppe. Dies macht, ungeachtet der Formanalogie und der chemischen Analogie, die echte Isomorphie von R_3S_4 mit R_3O_4 (z. B. Magnetit) unmöglich und ist nach meiner Ansicht wiederum eine Bestätigung der von mir wiederholt betonten Thatsache, dass zwischen Sulfiden und Oxyden niemals echter Isomorphismus auftritt, wenn auch in ein paar Fällen die äussere Ähnlichkeit das umgekehrte vermuten lässt, wie bei Fe_3O_4 und Co_3S_4 und bei ZnO und ZnS.

[3]) Ber. d. k. bayr. Akad. d. Wiss. 1875, 2, 169. — Neue Jahrb. f. Min. 1876, 411. — Ber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1887, 863 und 1890, 447.

[4]) Die Res. d. Ätzm. S. 39.

Buche[1]), ein ziemlich abfälliges Urteil über den Wert der Ätzmethode zur Entscheidung in zweifelhaften Fällen von Isomorphismus ausgesprochen hat, ein Urteil, das er jedoch nach Kenntnisnahme der jüngsten Untersuchungen Baumhauers über die Apatitgruppe widerrufen[2]) hat[3]).

Wenn man also das durch eine genügende Anzahl Beispiele erhärtete Gesetz, dass echt isomorphe Körper immer ähnliche Ätzfiguren zeigen, und dass ihre immer geringen Differenzen innerhalb der Mischungsreihe stetig ausgeglichen werden, jetzt wohl mit genügender Sicherheit annehmen kann, so ist nicht zu verneinen, dass es uns vorläufig noch an Erfahrung mangelt, wie gross die Differenz in den Ätzfiguren zweier Körper sein möge, um zwischen beiden noch Isomorphie annehmen zu dürfen. Besonders tritt diese Frage auf bei Mineralien, bei welchen uns oft die zwischenliegenden Mischkrystalle nicht zur Disposition stehen, wodurch die Frage gelöst werden könnte[4]).

---

[1]) Physik. Chemie d. Kryst. S. 162—163.

[2]) Die Res. d. Ätzm. S. 40. Anm. 1.

[3]) Dass die noch bisweilen gegen die Annahme ähnlicher Ätzfiguren bei isomorphen Körpern angeführte Erscheinung, dass Calcit, Dolomit und Magnesit ganz abweichende Ätzfiguren zeigen, ganz hinfällig geworden ist, seit bewiesen ist, dass die drei Karbonate nicht isomorph sind, führte ich schon vorher an. (S. 606.)

[4]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch aufmerksam machen auf den merkwürdigen Unterschied unter den physikalischen Eigenschaften in den Grad ihrer Übereinstimmung bei den reinen Endgliedern isomorpher Körper. Während bei einigen Eigenschaften, wie z. B. spez. Gew., Brechungsindex, optische Axenwinkel, Auslöschungswinkel etc. die grössten Kontraste möglich sind, welche jedoch stets innerhalb der Mischungsreihe kontinuierlich ausgeglichen werden, giebt es eine Reihe anderer Eigenschaften, die immer fast mit gleicher Grösse auftreten und natürlich auch innerhalb der Mischungsreihe diesen gleichen Wert behalten. Als solche sind vor allem die Krystallwinkel zu nennen. Obwohl man sich theoretisch zwei isomorphe Körper mit etwa 10° oder 20° Differenz in den analogen Krystallwinkeln denken kann und diese Körper dennoch als isomorph annehmen dürfte, wenn sich nur dieser Unterschied kontinuierlich in der Mischungsreihe ausglich, so sind in der Wirklichkeit nur diejenigen Körper isomorph, welche ganz kleine Differenzen (höchstens ein paar Grade, jedenfalls unter 5°) haben. — Eine gleiche Ähnlichkeit bei isomorphen Körpern trifft man bei den Ätzfiguren an: obwohl man sich stark abweichende Ätzfiguren denken kann, welche innerhalb der Mischungsreihe stetig ineinander übergehen, so ist dies in Wirklichkeit nicht der Fall. Die Betonung dieses Unterschiedes scheint mir deshalb wichtig, weil von einigen Forschern (besonders in der ersten Klasse von Eigenschaften) ein Unterschied gemacht wird zwischen Fällen von Übereinstimmung und Kontrast und im letzten Falle die betreffenden Körper sogar als nicht isomorph angesehen werden. So verfährt besonders Herr Wyrouboff, welcher bekanntlich verschiedene Arten von Isomorphie unterscheidet, wie „isomorphisme géométrique", „isomorphisme optique"

Hierbei ist natürlich abzusehen von Komplikationen, wie z. B. Änderung der Ätzfiguren durch sogen. „Verzerrungen", wie sie z. B. beim

etc. Ob zwei Körper optisch ähnlich sind: also gleiche Auslöschung, gleiche optische Axenwinkel, gleiche Orientierung der optischen Axenebene etc. besitzen oder nicht, hat nichts mit ihrem Isomorphismus zu schaffen. Wir wissen, dass Albit und Anorthit, obwohl sehr ähnlich in den Krystallwinkeln, sehr starke Abweichungen im Auslöschungswinkel und in der Richtung der optischen Axenebene zeigen und dennoch ebenso gut isomorph sind wie zwei Körper, die analoge optische Eigenschaften zeigen. Ähnliches gilt bei K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$, deren optische Axenebene sogar innerhalb der Mischungsreihe dreimal ihre Lage ändert. Überhaupt kann man doch schwierig für jede physikalische Eigenschaft eine neue Art Isomorphismus schaffen, sonst könnte man, ebenso wie man z. B. von optischer Isomorphie redet, auch von thermischer Isomorphie, von elektrischer Isomorphie oder akustischer Isomorphie reden (beides wäre nicht unmöglich mit Bezug auf die Wärmeleitung, die pyro-elektrischen Eigenschaften und Savartschen Klangfiguren der Krystalle). Offenbar verwechselt Herr Wyrouboff hier die Begriffe „Analogie" und „Isomorphismus". — Zu der zweiten Klasse von Eigenschaften, welche notwendigerweise Übereinstimmung zeigen müssen bei isomorphen Krystallen, gehören weiter das Krystallsystem und die Art der Hemiëdrie, indem niemals ein monokliner Körper innerhalb der Mischungsreihe in einen triklinen übergehen kann oder ein holoëdrischer stetig in einen hemiëdrischen. Dies ist insoweit wichtig, als es der bekannten Bröggerschen Auffassung (Zeitschr. f. Kryst. **10**, 500, 1885), der direkten Mischung von Krystallmolekülen des monoklinen Kalifeldspats mit denen des triklinen Natronfeldspats, zur Erklärung der Natronsanidinen widerspricht. Diese Erklärungsweise, wobei also die Isodimorphie teilweise umgangen wird, ist zwar sehr einfach, aber ohne Zweifel unrichtig. Zwei isomorphe Körper müssen immer ein gleiches Krystallsystem zeigen. — Bei einigen physikalischen Eigenschaften ist es noch unsicher, ob sie in die erste oder in die zweite Kategorie gehören, z. B. bei der Doppelbrechung des Lichts, obwohl hierbei wahrscheinlich Ähnlichkeit gefordert wird. Mir wenigstens ist kein Fall bekannt, dass ein stark doppelbrechender mit einem schwach doppelbrechenden Körper sich isomorph mischt und dass die Differenz in der Doppelbrechung sich in den Mischkrystallen ausgleicht. Sollte sich diese Ähnlichkeit wirklich bestätigen, so hätten wir ein neues Entscheidungsmittel in manchen Fällen von zweifelhafter Isomorphie, was um so wertvoller sein würde, als bei einigermassen starkem Kontrast in der Doppelbrechung diese Differenz sehr leicht unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols an den Interferenzfarben zu konstatieren ist. Wenn also von zwei Körpern der eine schwache, der andere (bei ungefähr gleicher Dicke) lebhafte Interferenzfarben zeigt, werden wir bestimmt sagen können, dass sie nicht isomorph sein werden. Geht man den bekannten Fällen nach, so findet man mehrere Bestätigungen dieser Regel. Erstens ist es eine bekannte Thatsache, dass echt isomorphe Körper ungefähr gleich stark doppelbrechend sind. So sind K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ (wie überhaupt die ganze Gruppe des K_2SO_4, K_2SeO_4 etc.) sehr schwach doppelbrechend, $KClO_3$ und $(NH_4)ClO_3$ ebenfalls, dagegen $NaNO_3$ und $LiNO_3$ beide sehr stark doppelbrechend. Recht auffallend ist es weiter bei Fällen von Isodimorphie: K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SeO_4, K_2CrO_4 etc. sind alle sehr schwach doppelbrechend, $(NH_4)_2CrO_4$ zeigt dagegen lebhafte Doppelbrechung und ist in Übereinstimmung damit

Magnesit und Siderit auftraten und von Becke zuerst richtig aufgefasst wurden [1]), und die von Baumhauer neuerdings [2]) beim Cornwaller Siderit nachgewiesene Neigung der Ätzfiguren, sich schlauchförmig fortzusetzen und zwar nach verschiedenen Richtungen. Ähnliche Unregelmässigkeiten werden dem geübten Forscher kaum Schwierigkeiten bereiten, indem er natürlich diejenigen Stellen aufsucht, wo die Ätzfiguren „normal" entwickelt sind. Solche zeigen bei Siderit und Magnesit auch wirklich die schönste Übereinstimmung.

Jedoch auch bei vollkommen normaler Entwicklung der Ätzfiguren sind diese wohl niemals ganz identisch bei zwei isomorphen Körpern. Als Beispiel wähle ich Kalium- und Thalliumalaun. Beide zeigen nach Baumhauer nach Ätzung mit Wasser auf den Oktaëderflächen zwar ähnliche, hohle, dreiseitige Eindrücke (Triakishexaëder), wenn aber hier Abstumpfungen der vertieften Kanten auftreten, so sind diese bei Tl-Alaun gerade (und lang), bei K-Alaun jedoch schief (und kurz) [3]). Die Mischkrystalle nehmen mit Bezug auf diese Kantenabstumpfungen eine Mittelstellung zwischen den beiden reinen Endgliedern ein.

Ähnliches zeigen die Salze KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, KH_2AsO_4, $(NH_4)H_2AsO_4$. Während beide Kaliumsalze nach Baumhauer [4]) sehr ähnliche, fast identische Ätzfiguren zeigen, sind die der Ammoniumsalze oft

auch nicht isomorph mit den ersteren, was man also vielleicht direkt ohne Krystallmessungen bestimmt hätte sagen können. KNO_3 ist sehr stark, $AgNO_3$ sehr schwach doppelbrechend, beide sind also von vornherein nicht isomorph (H. Rose betrachtete sie früher bekanntlich irrtümlicherweise als isomorph). Ebenso wenig kommt Isomorphie zwischen $NaNO_3$ (sehr stark doppelbrechend) und $AgNO_3$ (sehr schwach doppelbrechend) vor. Dagegen kann man vorher sagen, dass die hexagonale, labile, mit $NaNO_3$ isomorphe Modifikation, wenn diese dargestellt werden könnte, stark doppelbrechend sein wird; ebenso wie das labile hexagonale $NaClO_3$, welches momentan aus der Lösung entsteht, fast ebenso äusserst stark doppelbrechend ist wie das $NaNO_3$, womit es isomorph ist. — Recht auffallend ist der Unterschied zwischen Doppelbrechung und Lichtbrechungsvermögen. Während erstere ungefähr ähnlich ist bei zwei isomorphen Körpern, kann das zweite hier die grössten Kontraste zeigen, wie die bekannten Beispiele von Ag- und Na-, von Tl- und K-, von Pb- und Ca-Salzen, welche doch echt isomorph sein können. So haben Cerussit und Aragonit ähnliche Doppelbrechung, jedoch ein sehr verschiedenes Lichtbrechungsvermögen. Es ist nur die Frage, wie weit der Unterschied in der Doppelbrechung bei echt isomorphen Körpern gehen kann.

[1]) Baumhauer, l. c. 66.

[2]) Ibid. 67.

[3]) Ibid. 45.

[4]) Ibid. 43—45.

bedeutend von denen der ersten verschieden, wenigstens auf den Prismenflächen[1]). Diese Abweichung ist hier so ansehnlich, dass Baumhauer sogar die Isomorphie der *K*- und der NH_4-Phosphate und -Arseniate als noch nicht ganz sicher betrachtet und weitere Untersuchungen für wünschenswert hält. Obwohl ich für meinen Teil kaum zweifele, dass hier echter Isomorphismus vorliegt und dies vermutlich bei eingehenden Ätzstudien der betreffenden Salze sich ergeben wird, so mag der Fall gerade als Beispiel angeführt werden, dass wir noch nicht wissen, wie weit der Unterschied in den Ätzfiguren bei echt isomorphen Körpern gehen kann.

Einen ähnlichen Unterschied beobachtete Baumhauer (l. c. 49) zwischen den Ätzfiguren auf *oP* bei reinen Fluorapatiten (St. Gotthard, Schwarzenstein) und bei chlorhaltigen Fluorapatiten (Rothenkopf). Während die ersten Tritopyramiden zeigen, zeigen die letzten Protopyramiden bei Anwendung von konzentrierter Säure (H_2SO_4, HCl) als Ätzmittel. Obwohl das Axenverhältnis bei beiden Apatiten etwas abweicht (bei den ersten $a:c = 1:0{\cdot}734$, bei den zweiten $a:c = 1:0{\cdot}731$), ist hinsichtlich ihrer Isomorphie natürlich kein Zweifel erlaubt.

Dass zwei isomorphe Körper keine identischen Ätzfiguren zu liefern brauchen, ist selbstverständlich. Beruht doch die Form der Ätzfiguren (ausser auf der inneren Struktur des Krystalles selbst) grösstenteils auf der Differenz der Löslichkeit (resp. Angreifbarkeit) in zwei verschiedenen Richtungen. Weil nun bekanntlich zwei echt isomorphe Körper sehr verschieden löslich sein können, ist es wohl nicht zu verwundern, dass auch das Löslichkeitsverhältnis in zwei verschiedenen Richtungen bei einem Körper verschieden sein kann von dem des anderen. So können auf dem einen Körper spitzwinklige, auf dem anderen stumpfwinklige Ätzfiguren erscheinen, welche jedoch innerhalb der Mischungsreihe allmählich ineinander übergehen können.

Zwei Dinge sind bei den Ätzfiguren von grossem Interesse und mögen hier deshalb erwähnt werden.

1. Die Änderung der Ätzfiguren mit der Änderung des Ätzmittels[2]).
2. Die Deutung der Ätzfiguren als Krystallgestalten.

[1]) Die Ätzfiguren auf den Pyramidenflächen sind jedoch bei allen vier Salzen ganz ähnliche.

[2]) Das Ätzmittel braucht selbstredend nicht immer eine Flüssigkeit zu sein (wie Wasser, Alkohol, die verschiedenen anorganischen und organischen Säuren, die Schmelzen wie KHO, Na_2CO_3, $KHSO_4$). Auch Gase können entweder in der

Die erste möge hier wegen ihres vorwiegend chemischen Interesses etwas näher behandelt werden.

Eine der ersten Sachen, welche die Aufmerksamkeit der Krystallätzer auf sich zog, war der starke Einfluss der Natur des Lösungsmittels auf die entstehenden Ätzfiguren einer krystallinischen Substanz. Schon Leydolt (1855) entging es nicht, dass die Ätzfiguren bei den verschiedenen Ätzungsmitteln verschieden waren.

Laspeyres[1]) wies dies 1876 nach, indem er zeigte, dass Kaliglimmer auf den Spaltungsflächen mit geschmolzenem Kali ganz andere Ätzfiguren giebt als mit Flusssäure. Beide zeigen zwar die monokline Symmetrie, ihre Form ist jedoch wesentlich verschieden. Ebenso gab Topas mit geschmolzenem $KHSO_4$ andere Ätzfiguren auf der Basis als mit geschmolzenem KHO, obwohl beide rhombische Symmetrie zeigten. Ähnliche Resultate erhielt Becke, welcher Magnetit, Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit und Flussspat sowohl mit Säuren als mit Alkalien ätzte und hierbei auch abweichende Ätzfiguren bekam. Dergleichen Differenzen bekommt man nicht bloss bei chemisch sehr stark abweichenden Ätzmitteln, sondern sogar bei geringer abweichenden, wie z. B. ebenfalls Becke zeigte, indem er allmählich konzentriertere Salzsäure auf Bleiglanzkrystalle einwirken liess: „Niederer Konzentrationsgrad der Salzsäure bewirkt bei Bleiglanz im allgemeinen Oktaëderätzung. Säuren mittlerer Konzentration (c. 15 % HCl) bewirken im allgemeinen Ätzflächen nach dem Rhombendodekaëder. Säuren höherer Konzentration lassen allgemeine Triakisoktaëder entstehen." Beim Ätzen von Magnetit mit verschiedenen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) erhielt Becke im wesentlichen übereinstimmende Resultate. Bei Flussspatätzung mit Salzsäure fand Becke, dass die Gestalt der Ätzgrübchen sogar gesetzmässig von der Konzentration und der Temperatur der Salzsäure abhängt. Ein

Kälte (Chlor auf Sulfide und Metalle), oder in der Hitze (Sauerstoff auf Diamant, welcher die längst bekannten (G. Rose, 1872) dreieckigen Ätzfiguren zeigt oder auch Sauerstoff auf Graphit, welcher hexagonale Ätzfiguren liefert: Zeitschr. f. Kryst. **10**, 507. 1885) ätzend wirken. Auch ein einfaches Verweilen im Exsikkator kann Ätzfiguren auf krystallwasserreichen Salzen erzeugen. Ein Beispiel einer Ätzung durch einfache Verflüchtigung (also eine rein physikalische Ätzung, wo gar keine chemische Zersetzung stattfindet) gab ich neuerdings beim Arsen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 405. 1893), von dessen rhomboëdrischen Tafeln bei einfachem Erhitzen in einer Röhre sehr schöne und scharfe Ätzfiguren erhalten wurden. Vielleicht liessen sich auf ähnliche Weise noch manchmal auf Krystallen flüchtiger Substanzen (wie z. B. As_2O_3, Sb_3O_3, NH_4Cl etc.) gute Ätzfiguren erhalten.

[1]) Neues Jahrb. f. Min. 1876, 5; Zeitschr. f. Krystall. **1**, 357; Baumhauer, Die Resultate der Ätzmethode S. 14.

eingehendes Studium über die Abhängigkeit der Ätzfiguren des Apatits von der Natur und Konzentration der Ätzmittel fand 1887 von Baumhauer[1]) statt. Er wendete Salzsäure und Schwefelsäure an, abwechselnd von höchster Konzentration (durch 100 % vorgestellt) bis zu sehr starker Verdünnung ($^1/_{10}$ %). Die Ätzfiguren zeigen mit der allmählichen Verdünnung der Säure eine Änderung, welche Baumhauer „Drehung“ der Ätzfiguren nennt, z. B.: „Die Ätzfiguren des Apatits vom St. Gotthard gehen von einer positiven Tritopyramide aus (100 % Säure), passieren die Lage einer Protopyramide und gehen dann in die einer negativen Tritopyramide über. Bei etwa 10 % findet jedoch eine Rückwärtsdrehung statt, indem die Eindrücke sich von nun an wieder mehr einer Protopyramide nähern.“ (l. c. 50.) Es ergiebt sich hieraus, wie nötig es ist, die Konzentration des Ätzmittels immer genau anzugeben.

Recht interessant sind Ätzversuche mit gemischten Ätzmitteln, wie sie z. B. von O. Meyer (N. Jahrb. f. Min. 1883, **1**, 75) angestellt wurden. Wird eine Spaltungsfläche (nach R) von Kalkspat mit Salzsäure geätzt, so entstehen dreieckige Vertiefungen mit gewölbten Seiten, mit Essigsäure dagegen fünfeckige Vertiefungen mit geraden Seiten, also vollkommen von den vorigen verschieden. Ätzt man die Kalkspatflächen mit einem Gemenge von Salzsäure und Essigsäure, so entstehen nicht etwa getrennt die Ätzfiguren der beiden Säuren, sondern es bilden sich neue Figuren, die in ihrer Form zwischen den dreieckigen und den fünfeckigen stehen.

Ein viel geringerer Unterschied in den auf Kalkspat erzeugten Ätzfiguren als zwischen Salzsäure und Essigsäure besteht zwischen Salzsäure und Salpetersäure, welche nach v. Kobell (1862) anscheinend gleiche Ätzfiguren liefern. Dass sie aber nicht genau identisch sind, beweist die Thatsache, dass die Brewsterschen Lichtfiguren derselben verschieden sind.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass bei derartigen vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Ätzflüssigkeiten auch die Ätzdauer immer berücksichtigt werden muss.

In seiner jüngsten Arbeit macht Baumhauer[2]) mit Recht darauf aufmerksam, dass man bei der Untersuchung zweier isomorpher Körper unterscheiden soll, ob das Ätzmittel mit der Flüssigkeit, aus welcher die Körper herauskrystallisiert sind, identisch ist oder nicht[3]). Obwohl

[1]) Ber. Akad. Berlin 1887, 863; 1890, 447. Res. d. Ätzmeth. 47—52.

[2]) l. c. 41.

[3]) Baumhauer legt allerdings mehr den Nachdruck auf den Unterschied zwischen den physikalisch lösenden und den chemisch zersetzenden Ätzmitteln. Ich glaube jedoch nicht mit Recht. Der Nachdruck muss nach meiner Ansicht auf die Iden-

dieser Unterschied auch für reine Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol, Äther etc. gilt, ist er doch besonders stark zwischen physikalischen Lösungsmitteln und chemischen Zersetzungsmitteln. Beispiele, dass letztere sehr verschieden auf isomorphe Körper wirken, sind leicht beizubringen. Auripigment (As_2S_3) löst sich leicht in Ammoniak, Antimonglanz (Sb_2S_3) und Wismutglanz (Bi_2S_3) nicht, dagegen die beiden ersteren (As_2S_3 und Sb_2S_3) in Schwefelalkalien, das letzte (Bi_2S_3) nicht. Weiter ist As_2S_3 unlöslich in Salzsäure, sogar in kochender, während Sb_2S_3 und Bi_2S_3 leicht in Salzsäure löslich sind[1]. Auch Oxydationsmittel wie HNO_3, H_2O_2, besonders wenn sie schwach sind oder stark verdünnt, greifen isomorphe Sulfide sehr verschiedenartig an. Ein sehr nahe liegendes Beispiel verschieden chemischer Angreifbarkeit bildet Albit und Anorthit, welch letzteres leicht durch HCl zersetzt wird, während ersteres kaum angegriffen wird[2]. Andere Beispiele sind: Mag-

tität resp. Nicht-Identität der Ätz- und Lösungsflüssigkeit gelegt werden. Zwei Salze, wie z. B. Calciumnitrat und Strontiumnitrat, sind in Wasser beide löslich, in Alkohol (oder Alkoholäther) dagegen nur das erste. Alkohol kann also bei beiden ganz abweichende Ätzfiguren geben, dennoch ist hier nur von physikalischer Lösung und nicht von chemischer Zersetzung die Rede. Ähnliches kann z. B. von zwei im Wasser ganz verschieden löslichen isomorphen Körpern der Fall sein, welche beide aus dem Schmelzfluss oder aus dem Dampf gut krystallisieren resp. Mischkrystalle bilden können). Allerdings muss man **Baumhauer** recht geben, dass der Kontrast in der Praxis immer am stärksten sein wird zwischen wässeriger Lösung und chemischer Zersetzung. — Andererseits ist es noch nicht so ganz sicher, ob eine Lösungsflüssigkeit immer identische Ätzfiguren auf zwei isomorphen Körpern hervorbringt. Ein mit etwas Ammoniak versetztes Wasser löst sowohl Chlornatrium, als auch Chlorsilber. (Beim Verdampfen dieser gemischten Lösung entstehen sogar isomorphe Mischkrystalle von $NaCl$ und $AgCl$.) Ätzt man aber einen $NaCl$- und einen $AgCl$-Krystall mit ammoniakhaltigem Wasser, so würden wahrscheinlich auf beiden ganz andere Ätzfiguren entstehen, indem bei $NaCl$ nur das Wasser lösend wirkt, bei $AgCl$ dagegen das NH_3.

[1]) Leicht könnte man Beispiele von sehr abweichender Angreifbarkeit mittels Salzsäure entnehmen aus den jetzt meistens noch als isomorph betrachteten Sulfiden und Arseniden, wie z. B. NiS und $NiAs$. Wie ich jedoch früher betonte (diese Zeitschr. **14**, 15. 1894), sind diese nach meiner Ansicht nicht isomorph. Wenn jedoch CuS, wie ich vorschlug (l. c. 14), in die Zinkblende-Gruppe aufzunehmen ist, so hätten wir hier ein Beispiel, dass dieses nicht, die übrigen Sulfide (ZnS, FeS, NiS etc.) jedoch leicht löslich in HCl sind.

[2]) Eine vergleichende Untersuchung der Ätzfiguren, sowohl vom reinen Albit und Anorthit, als von den dazwischen liegenden Plagioklasen ist eine noch nicht gemachte und jedenfalls sehr erwünschte Arbeit, welche die **Schuster**'schen Untersuchungen über die Kontinuität der optischen Eigenschaften ausgezeichnet ergänzen würde. Weil höchst wahrscheinlich die Ätzfiguren auf Albit und Anorthit nicht genau identisch sein werden, sondern Differenzen zeigen werden, so wäre dies zugleich als Nachweis der kontinuierlichen Änderung der Ätzfiguren innerhalb einer

netit löslich, Spinell unlöslich in *HCl*, Eisenglanz löslich, Korund unlöslich in *HCl*.

Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass dieser starke Einfluss der Ätzmittel auf die Form der Ätzfiguren für den Geist eigentlich höchst unbegreiflich ist. Wären die Ätzfiguren rundliche oder ellipsoïdische Flecke („Wunden“), z. B. gerade wie die Papeschen Verwitterungsfiguren auf Kupfervitriol etc., so könnte man sich noch vorstellen, dass solche Ellipsoïde ihre Form mit der Änderung des Ätzmittels ändern. Dass aber fast bei jeder anderen Säure (wie z. B. Salzsäure und Essigsäure auf Kalkspat) vollkommen abweichende polygonale Figuren entstehen, ist sehr schwer zu deuten. Ich brauche wohl nicht zu erklären, dass Deutungen, wie sie z. B. G. Rose versucht hat, indem er diese Erscheinung mit der Habitusänderung der Krystalle durch Änderung der Mutterlauge vergleicht, vollkommen unrichtig sind [1]. Es ist dies eine viel vorkommende Verwechslung der Begriffe „Lösung“ und „Krystallisation“, welche durchaus nicht das umgekehrte von einander sind, sondern zwei ganz verschiedene Vorgänge.

Eins steht glücklicherweise nach den zahlreichen Ätzuntersuchungen fest: Wie verschieden die Ätzfiguren auch durch die verschiedenen Ätzmittel ausfallen, ihre Symmetrieverhältnisse sind vollkommen in Übereinstimmung mit denjenigen des Krystalles selber [2]. Dies beweist ihren hohen Wert für die Feststellung des Systems resp. Hemiëdriegrades der Krystalle [3].

isomorphen Mischungsreihe höchst erwünscht. Ätzversuche an Plagioklasen sind, so viel mir bekannt, nur am Albit mittels Flusssäure ($CaFl_2 + H_2SO_4$) gemacht von Baumhauer (N. Jahrb. f. Min. 1876, 604). Auffallend ist es, wie die wichtige Plagioklasgruppe bei den Ätzversuchen vernachlässigt worden ist. — Kalifeldspat (Adular) ist ebenfalls 1876 von Baumhauer (l. c. 602) mit *HFl* geätzt. Wie zu erwarten, waren die Ätzfiguren abweichend von denen des Albits. Nur F. J. Wiik (Övfers. af Finska Vet. — Soc. Förhandl. **22**, 96, 1880) hat man einige Beobachtungen über Ätzfiguren der Feldspate (leider in schwedischer Sprache publiziert) zu danken.

[1]) „Die entstandenen Ätzfiguren sind bei den verschiedenen Ätzungsmitteln verschieden, wie die Krystallformen, die aus verschiedener Mutterlauge hergestellt sind.“ G. Rose, Zeitschr. d. d. geol. Ges. **8**, 546. 1856.

[2]) Ausnahmen von dieser Regel, also dass die Ätzfiguren bei verschiedenem Ätzmittel eine verschiedene Symmetrie zeigen werden, sind niemals sicher beobachtet worden. Der einzige mir bekannte Fall ist die Beobachtung von Ben-Saude (Über den Perowskit, Preisschrift Göttingen 1882), dass die Ätzfiguren, welche auf Würfelflächen des Perowskits ($CaTiO_3$) mittels Flusssäure entstehen, andere Symmetrieverhältnisse zeigen als diejenigen, welche Ätzkali hierauf erzeugte. —

[3]) Es ist wohl fast überflüssig zu betonen, dass auf amorphen Körpern keine Ätz-

Eine ebenfalls äusserst schwierige Sache bei den Ätzfiguren ist ihre krystallonomische Deutung.

Die bei dem ersten Anblick der Ätzfiguren aufsteigende Vermutung, dass man hierin eigentlich die Form der kleinsten Krystallteilchen (die sogenannten Krystallmoleküle) erblicken könnte[1], muss man schon direkt bei näherer Überlegung aufgeben. Ebenfalls ist eine durch Ätzen entstandene polygonale Vertiefung durchaus kein „negativer Krystall", wie z. B. die bekannten Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz oder Steinsalz es

figuren entstehen können. Dennoch findet man in der Litteratur einige Angaben, welche das Gegenteil vermuten lassen. Sie stammen von Leydolt (Ber. Wien. Akad. **8**, 261. 1852) und Wetherill (Sillm. Amer. Journ. **40**, 16. 1866) her, welche Gläser mit *HFl* und *KHFl* ätzten, und von Zirkel (Ber. Wien. Akad. **47**, 226. 1863), welcher Obsidian ebenfalls mit *HFl* ätzte. Daubrée (Observations sur le metamorphisme 1858, S. 13) wies sehr richtig nach, dass der von Leydolt gezogene Schluss, dass die Gläser krystallinische Teilchen enthalten, welche durch die Ätzung blossgelegt werden, vollkommen unrichtig ist, indem sich beim Ätzen Krystalle des schlecht löslichen K_2SiFl_6 bilden und diese stellenweise das Glas gegen weitere Ätzung schützen. Wyrouboff (Bull. soc. min. **2**, 213, 1879) zeigte, dass die Daubréesche Ansicht vollkommen richtig ist, und dass die Leydoltschen „Krystalle" nichts als eine Täuschung waren. — Bedient man sich anderer Ätzmittel, z. B. einer verdünnten Fluorammoniumlösung oder Kalilauge, so bleibt die geätzte Glasoberfläche glatt. Sie wird zwar durch die Ätzung wellig (ondulé), niemals jedoch zeigt sie krystallinische Struktur. Auch Zirkel hat nachher seine Behauptung über Ätzfiguren der Obsidiane zurückgezogen (Wyr. l. c. 214). — Thomson (Rep. Brit. Ass. 1883, S. 471) will die Leydoltschen Beobachtungen bestätigt haben, aber wie Lehmann (Mol. phys. **1**, 781) mit Recht bemerkt, beruht dies auf Täuschung. — Sehr merkwürdig ist die originelle und wohl sehr richtige Behauptung Reinitzers (Beitrag zur Kenntnis des Glasätzens; Ber. der österr. Ges. z. F. d. chem. Indust. **5** u. **6**, 1886), dass eine Mattätzung des Glases nur dann erfolgt, wenn sich Kryställchen von schlecht löslichen Fluorsilikaten bilden, welche als Schablonen wirken (vergl. Fig. 337 in Lehmanns Mol. phys. **1**, 781). Mattätzung, wie die des Glases mittels *HFl*, ist deshalb eigentlich eine grosse Ausnahme. Regel ist, dass eine amorphe Substanz von einem lösenden Mittel immer glatt angegriffen wird, wie Glas von Kalilauge (Wyrouboff). Bekannt ist auch die Erscheinung, dass je verdünnter die *HFl*-Lösung ist, je glatter das Glas bleibt. Ich versuchte solches auch bei anderen amorphen Körpern, wie z. B. amorphem As_2O_3 in *HCl*, oder amorphem Zucker in Wasser: immer blieb die Oberfläche vollkommen glatt ohne Spur von Ätzfiguren. Merkwürdig bleibt es jedoch, dass bei den amorphen Körpern keine runden oder rundlichen Angriffsstellen bei dem Ätzen entstehen, die etwa den Ätzgrübchen der Krystalle vergleichbar wären.

[1]) Merkwürdigerweise ist diese Ansicht von dem Begründer der Ätzmethode Leydolt vertreten. Bald zeigten spätere Forscher, dass dies ein Irrtum war. Man braucht nur auf Kalkspat hinzuweisen, wo man durch Ätzung durchaus keine negativen Rhomboëder bekommt, sondern ganz andere Formen; ebenso bei Steinsalz keine würfeligen Hohlräume, sondern hohle Pyramidenwürfel.

sind. Es sind die Ätzfiguren noch sehr schwierig zu deutende Gebilde, von denen man höchstens sagen kann, dass ihre Form bestimmt wird durch zwei Faktoren: a. die innere Struktur des Krystalles selbst und b. den Einfluss des Ätzmittels[1]).

Es wird ein noch nicht erledigter Streit darüber geführt, ob die Ätzfiguren (Ätzgrübchen und Ätzhügel) wirklich von echten Krystallflächen begrenzt sind, oder mit anderen Worten, ob die Flächen der Ätzfiguren dem Gesetz der rationellen Indices gehorchen. Die Frage ist nicht leicht zu beantworten, indem erstens genaue Messungen hier äusserst schwierig sind und unsichere, oft ziemlich stark abweichende Resultate liefern, und zweitens, weil die Ätzflächen äusserst komplizierte Indices besitzen, welche der Mutterkrystall durchaus nicht zeigt, z. B. bei Alaun Ikositetraëder $30O30$ bis $15O15$ oder bei Steinsalz Pyramidenwürfel $\infty O9$ bis $\infty O10$. Bis jetzt steht also so viel fest, dass die Ätzfiguren keine einfachen oder direkt mit der Form der Mutterkrystalle übereinstimmende Formen bilden, sondern höchstens nur von sogenannten Vizinalflächen mit sehr komplizierten Indices begrenzt sind oder, wie z. B. Sohnke beim Steinsalz annimmt, von Flächen, welche gar nicht auf bestimmte Krystallflächen zurückzuführen sind. Die bekanntlich bei Ätzfiguren so oft auftretenden Wölbungen (z. B. die auf R beim Calcit, welche gotischen Spitzbogen ähnlich sehen) sprechen nach meiner Ansicht für die letzte Auffassung (vergl. S. 639 Anm. 2).

Überhaupt giebt es bei den Ätzfiguren noch so manches für den Begriff unklare und unzugängliche, z. B. folgendes: Sind die Stellen, welche beim Ätzen einer Krystallfläche angegriffen werden (also die ersten Anfänge der Ätzgruben) wirklich „schwache Stellen" im Krystallgebäude? Sie liegen doch ziemlich weit auseinander. Bekanntlich sind sie an einer gleichen Fläche eines Krystalles bald dicht gehäuft, bald sehr spärlich auftretend, bald ganz fehlend, wie Klocke bei den Alaunen fand. Man würde annehmen können, dass auf einer tadellosen, idealen Krystallfläche keine Ätzfiguren entstehen können. Wie dicht gehäuft sie auch sein mögen (z. B. auf gleichmässig rauhen Flächen), so giebt es zwischen den einzelnen Ätzgrübchen doch intakte Stellen. Ja sogar wenn die Ätzfiguren aneinander stossen, braucht man sich nur den Zeitpunkt des ersten Angriffs zu vergegenwärtigen, um auch hier isolierte Ätzpunkte anzunehmen, welche durch viel grössere Zwischenräume

[1]) Oder wie O. Meyer (Neue Jahrb. f. Mineral. 1883, 1, 75) sich ausdrückt: „Das Ätzresultat ist ebensowohl eine Funktion der Ätzungsmittel wie des geätzten Körpers selber."

ungeätzter Materie getrennt sind. Zwar sind diese Ätzgrübchen meistens durchaus regellos auf den geätzten Krystallflächen verteilt, ihre Stellen werden jedoch vermutlich feste sein, so dass, wenn man sich die Flächen wiederum glatt denkt, bei einer neuen Ätzung unter gleichen Umständen wahrscheinlich genau dieselben Stellen angegriffen werden.

Sehr interessant wird nach meiner Ansicht ein Vergleich der Ätzung zwischen der freien Krystalloberfläche und den daran parallelen Spaltungsflächen sein. Wie ich schon früher[1]) erwähnte, hat erstere wahrscheinlich ganz andere (z. B. kapilläre) Eigenschaften, wie das Innere des Krystalles. Eine Ätzung der freien Oberfläche eines $NaCl$-Würfels und eine solche der Spaltungsfläche würden vielleicht Unterschiede geben.

Recht merkwürdig ist auch folgende Erscheinung, die wohl jedem Chemiker, der sich mit Krystallisationen beschäftigt hat, bekannt sein wird. Liegen Krystalle, z. B. von Alaun oder von Vitriol, in einer gesättigten Lösung, so tritt bei einer geringen Temperaturerhöhung im Zimmer oft starke Ätzung der Krystallflächen auf, indem diese rauh werden, ja oft sogar höckerig und warzig. Folgt hierauf wiederum Temperaturerniedrigung im Zimmer, so heilen sich die unebenen Stellen wiederum aus, die Oberfläche des Krystalles wird wiederum vollkommen eben und glatt, und er wächst weiter immer glattflächig fort. Das Abnehmen (Lösen) eines Krystalles geschieht also rauhflächig[2]), das Fortwachsen glattflächig. Selbstverständlich ist dies durchaus nicht, denn eine durch Ätzgrübchen und Ätzhügel rauhe Krystallfläche müsste eigentlich auch rauh fortwachsen[3]). Das schnelle Ausheilen der Ätzwunden ist eigentlich sehr rätselhaft[4]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 287. Auch die hier citierte Beobachtung Klockes, dass Alaunoktaëder zwar auf der Oberfläche zahlreiche Ätzfiguren zeigten, nicht jedoch im Innern, scheint mir die oben angegebene Vermutung zu bestätigen.

[2]) Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass hier nur von Lösungen in schwach untersättigter Mutterlauge die Rede ist. Denn bringt man einen Krystall, z. B. ein Alaunoktaëder, in reines Wasser, so bildet sich nur eine glattflächige, abgerundete Form, indem die Spitzen des Krystalles schneller gelöst werden als die Flächen.

[3]) Überhaupt ist das jedem so bekannte glattflächige Fortwachsen der Krystalle an und für sich etwas höchst wunderbares. Die Bildung rauher Flächen wäre viel eher anzunehmen.

[4]) Es hängt dies wohl zusammen mit der überraschend schnellen Ausheilung gebrochener Krystalle. Bricht man von einem Alaunoktaëder die Spitze ab und trägt man ihn in eine gesättigte Alaunlösung ein, so bildet sich rasch eine neue Spitze. Diese Stelle wächst also viel schneller als andere Stellen des Krystalles (recht gut lässt sich dies beobachten, wenn man den zerbrochenen Krystall aus farblosem Thon-

Umgekehrt sieht man nicht gut ein, weshalb die lösende Wirkung der schwach untersättigten Mutterlauge nicht glattflächig verläuft, so dass dies einen dem Weiterwachsen vollkommen entgegengesetzten Vorgang bildet. Nach meiner Ansicht deutet also die Ätzung ganz entschieden auf schwache Stellen im Krystallgebäude [1]), und ist dies eine in der Krystallographie bis jetzt durchaus nicht genug gewürdigte Thatsache.

Als mit den Ätzfiguren und der verschiedenen Löslichkeit der Krystallflächen in unmittelbarer Beziehung stehend mögen hier die Lösungsversuche an Kugeln, welche aus Krystallen geschliffen sind, erwähnt werden. Während eine Kugel aus einer amorphen Substanz, z. B. eine Glaskugel in verdünnter *HFl* gleichmässig konzentrisch abnehmen wird, indem keine Stelle der Oberfläche vor einer anderen Vorzüge besitzt, entstehen aus einer Kugel, welche z. B. aus einem Kalkspatkrystall geschliffen ist und in Säuren gehängt wird, polygonale Formen. So fand Lavizzari [2]), dass eine Calcitkugel in konzentrierter Salpetersäure als Endform eine hexagonale Pyramide bekam. O. Meyer [3]) löste eine Calcitkugel in Essigsäure und bekam eine Kombination von spitzen Rhomboëdern mit Basis. Tschermak [4]) erhielt aus einer Calcitkugel durch Lösen in Salzsäure eine Kombination mehrerer Skalenoëder, verwendeter Rhomboëder und verwendeter Pyramiden; die Flächen erschienen meist gekrümmt. Becke [5]) löste einen zur Kugel geschliffenen Magnetitoktaëder in verdünnter Schwefelsäure, welche auf einem Wasserbad erwärmt wurde, und fand, dass die Kugel senkrecht zur Würfelfläche stärker abgenommen hatte, als in der Richtung der Oktaëder- und Rhombendodekaëdernormalen [6]). Meyer und Penfield und später

erdealaun, die Lösung aus violettem Chromalaun bestehen lässt: die ausgeheilten Teile heben sich dann durch die verschiedene Farbe ab). Die bisweilen ausgesprochene Ansicht, dass Krystallspitzen deshalb rasch wachsen, weil ihre Oberflächen mehr Gelegenheit zur Nahrungszufuhr darbieten, giebt hier nicht die richtige Erklärung, denn verletzt man einen Alaunoktaëder in den Flächen selbst, indem man hierin mit einem Messer eine Öffnung aushöhlt, so heilt sich die wunde Stelle auch auffallend rasch in der gesättigten Lösung aus.

[1]) Vielleicht sind es Stellen, wo das Krystallgefüge „lockerer“ ist. Recht merkwürdig bleibt es, dass solche schwache Stellen, wie vorhin erwähnt, nicht bei amorphen Körpern vorkommen. Wenn man auch hier keine polygonale „Wunden“ erwarten kann, könnten doch immer rundliche Wunden entstehen.

[2]) Nouveaux phénomènes des corps cristallisés. Lugano 1865.

[3]) Neues Jahrb. f. Miner. 1893. **1**, 74.

[4]) Lehrbuch der Mineralogie, 2. Aufl. 1885, S. 142, Fig. 256.

[5]) Tschermaks mineralogische Mitteilungen, **7**, 93, 1885.

[6]) Während alle oben genannten Forscher kugelförmig geschliffene Krystalle zu Lösungsversuchen benutzten, hat Hamberg (Geol. För. i. Stockh. Förh.

Gill[1]) lösten eine Quarzkugel in verdünnter Flusssäure und fanden, dass die Auflösung am stärksten in der Richtung der optischen Axe stattfand und senkrecht dazu sehr gering war. Gill löste auch Quarzkugeln in einer übersättigten Lösung von K_2CO_3.

Es entstehen bei diesen merkwürdigen Lösungsendformen mehrere wichtige Fragen wie z. B.:

Ist diese Endform eine echte krystallographische Form?

Dies ist vorläufig noch sehr fraglich. Sehr auffallend ist, dass die Endform, wie jetzt schon genügend feststeht, sich so stark ändert mit der Natur und dem Konzentrationsgrad des Ätzmittels. Insoweit sind die Endformen ganz analoge Gebilde wie die Ätzfiguren, indem sie beide von zwei Faktoren beeinflusst werden: von der Struktur des Körpers und von der Natur des Ätzmittels[2]).

Eine andere Frage ist: Ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Gestalt der Endform und der der Ätzfiguren vorhanden? Auch diese Frage ist noch lange nicht gelöst.

Sehr bekannt ist die Erscheinung, dass das Lösen (sowohl bei der rein physikalischen Lösung als bei der chemischen Zersetzung) eines Kry-

12, 617. 1890; Ref. in der Zeitschr. f. Kryst. 20, 397. 1892) neuerdings orientierte Cylinder aus einem Kalkspatkrystall geschnitten und diese der Einwirkung verdünnter Säuren ausgesetzt. Er erhielt als Lösungsendform prismatische Kombinationen von ziemlich ebenen Flächen. Sehr wichtig sind weiter die Untersuchungen Hambergs über den Einfluss der verschiedenen Konzentrationen der Säuren auf die entstehende Endform. Weil letztere wesentlich abhängt von dem Unterschied in Lösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen und dieser Unterschied stark variiert mit der Konzentration der Säuren, influiert letztere selbstredend auch stark die Endform. — Ganz verdünnte Säure (ca. 0·25 % HCl) zeigt derartig unbedeutende Lösungsdifferenzen in verschiedenen Richtungen, dass die ursprüngliche Cylinderform beibehalten wird; erst stärkere Säure (8 % HCl enthaltend) gab die oben erwähnte prismatische Endform. Merkwürdig ist auch, dass bei länger dauernder Einwirkung der Säure zwar die Endform an Grösse abnimmt, jedoch nicht mehr ihre Form ändert. Diese ist also entschieden konstant für einen bestimmten Konzentrationsgrad. — Diese Hambergschen Versuche stehen in Übereinstimmung mit den Baumhauerschen Ätzversuchen mit allmählich konzentrierteren Säuren an Apatit (S. 632), wo auch die Ätzfiguren sich änderten mit der Stärke der Säure, eine Erscheinung, welche ebenfalls auf der Änderung der Differenz der Lösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen beruht.

[1]) Trans. Conn. Acad. 8, 157. 1889. Zeitschr. f. Kryst. 22, 110. 1894.

[2]) Die kontinuierliche Änderung der Form der Ätzfiguren und der Lösungsendformen durch die kontinuierliche Änderung der Ätzflüssigkeit (entweder durch Verdünnung mit Wasser oder durch Beimischung einer zweiten Säure) verbietet nach meiner Ansicht schon a priori die Deutung der beiden Gebilde als echte Krystallformen.

stalles viel schneller nach bestimmten Richtungen stattfindet als nach anderen. So wies z. B. Lavizzari (l. c.) nach, dass gewisse Flächen des Kalkspats mit Säuren pro Quadrateinheit sich sieben Mal schneller lösten als andere, indem das in gleichen Zeiträumen entwickelte Volum CO_2 in einem Falle sieben Mal grösser war als in anderen. R. Weber (Arch. de Gen. **12**, 510. 1884) fand, dass beim Auflösen von Krystallen vom Gelbblutlaugensalz in Wasser die pro qcm und Minute aufgelösten Mengen auf verschiedenen Flächen sich wie 9·2 : 19 : 17·9 verhielten.

Becke[1]) nennt die Oberfläche, welche man bekommt, wenn man vom Zentrum des Krystalles nach allen Richtungen Längen proportional der Lösungsgeschwindigkeit l auf eine dazu senkrechte Ebene aufträgt und die erhaltenen Endpunkte vereinigt: Lösungsoberfläche. Sie hat also die umgekehrte Gestalt der eigentlichen Endform, wobei man nicht die Lösungsgeschwindigkeit l, sondern ihren umgekehrten Wert, den Lösungswiderstand $w = \frac{1}{l}$ auf die respektiven Radien aufträgt[2]).

Auf den Wert dieser Lösungsoberfläche, besonders im Vergleich mit dem optischen Elastizitätsellipsoïd, macht Becke aufmerksam. Während man z. B. zwischen amorphen und regulären Körpern mittels Licht oder Wärme keinen Unterschied machen kann, indem beide sich wie isotrop verhalten und die optische oder thermische Elastizitätsoberfläche in beiden Fällen eine Kugel ist, ist die Lösungsoberfläche nur bei einem amorphen Körper eine Kugel, bei einem regulären Körper hat sie eine ganz andere Gestalt, die nicht nur im Zusammenhang mit dem (regulären) System des Körpers steht, sondern auch mit den verschiedenen Graden der Symmetrie desselben und deshalb, wie Baumhauer richtig hervorhebt: „die Überlegenheit der Ätzmethode gegenüber der optischen Untersuchung der Krystalle zeigt“.

Die Lösungsoberfläche (und ebenfalls die Lösungswiderstandsfläche) unterscheidet sich von den Elastizitätsellipsoïden weiter dadurch, dass sie eine aus mehr oder weniger gekrümmten Flächen gebildete poly-

[1]) Tschermaks Min. Mitteil. **11**, 349, 1890; Baumhauer, Die Res. d. Ätzm. 26.

[2]) Eine ähnliche Oberfläche könnte man auch für die Krystallisationsgeschwindigkeit konstruieren, indem man die Zunahme der Dicke einer gewissen ebenen Fläche des Krystalles pro Zeiteinheit auf einen normal dazu gerichteten Radius aufträgt und die so erhaltenen Punkte vereinigt. Diese Oberfläche wird jedoch gänzlich abweichen von der Lösungsgeschwindigkeitsoberfläche, ja sogar mit ihr nicht in direktem, deutlichem Zusammenhange stehen, indem, wie ich vorhin erwähnte, Lösung und Wachstum eines Krystalles durchaus nicht zwei ähnliche Vorgänge sind, die nur in umgekehrter Richtung stattfinden, sondern zwei vollkommen verschiedene Erscheinungen.

gonale Gestalt hat und deshalb zwar aus stetig gekrümmten Teilen besteht, jedoch nicht wie die Elastizitätsellipsoïde überall stetige Krümmung zeigt. Die Lösungsoberfläche wird scharfe Kanten (oder Rinnen) zeigen, wo die gekrümmten Teile einander schneiden.

Auf weitere Eigenschaften der Lösungsoberfläche, besonders was ihre Minima oder Maxima betrifft, kann hier nicht weiter eingegangen werden, sondern es wird auf die Beckeschen Arbeiten verwiesen.

Jedenfalls wäre es sehr erwünscht, dass das nur erst seit kurzem angefangene Studium dieser so wichtigen Lösungsoberflächen sowohl durch zahlreiche Beobachtungen (besonders an wasserlöslichen Krystallen in schwach untersättigter Mutterlauge[1])) als durch eine ausgedehntere rein mathematische Behandlung kräftig fortgesetzt würde.

Auch würde hierbei die für die Isomorphie wichtige Frage in Anwendung kommen: Geben echt isomorphe Körper gleiche Lösungsendformen (vorausgesetzt, dass gleiche oder ähnliche[2]) Lösungsmittel angewendet werden)? Und wenn sie Differenzen zeigen, gleichen sich diese bei den Mischkrystallen allmählich aus?

Wahrscheinlich werden, ganz ähnlich wie bei den Ätzfiguren, nichtisomorphe Körper, auch wenn sie Formanalogie zeigen, wie Calcit und Dolomit, verschiedene Lösungsformen ergeben. Leider liegen hier noch keine genügend überzeugenden Versuche vor. Lavizzari hat zwar bei der Lösung einer Dolomitkugel eine andere Endform (Rhomboëder) bekommen als bei der einer Kalkspatkugel (hexagonale Pyramide), leider hat er in beiden Fällen nicht dieselbe Säure benutzt (bei Calcit Salpetersäure, bei Dolomit Königswasser), so dass diese Versuche, wie auch O. Meyer (l. c. 7, 8) sehr richtig hervorhebt, keine Beweiskraft besitzen, indem schon eine und dieselbe Kugel in verschiedenen Ätzmitteln abweichende Endformen bekommt.

Anhangsweise mögen hier noch die sogenannten „Lichtfiguren“ erwähnt werden, welche im engsten Zusammenhang mit den Ätzfiguren stehen. Lässt man den Schein eines Lichts, z. B. einer Kerzenflamme, von einer geätzten Krystallfläche reflektieren, so erblickt man nicht, wie bei der Reflexion von einer glatten Spiegelfläche, ein dem ursprüng-

[1]) Besonders wäre dies praktisch angezeigt, weil man von den wasserlöslichen Salzen, wenn sie in grossen Krystallen auftreten, leicht Kugeln schleifen könnte, wie z. B. von Alaun, $NaClO_3$, $NaNO_3$. Aus natürlichen Krystallen von Sylvin (KCl) und Steinsalz ($NaCl$) wäre dies noch leichter.

[2]) z. B. jedesmals die eigene schwach untersättigte Lösung.

lichen vollkommen ähnliches Bild, sondern man erhält ein sehr verzerrtes, aus mehreren Strahlen bestehendes sternförmiges Bild, die sogen. Brewstersche Lichtfigur. Alle parallelen Flächen der Ätzfiguren spiegeln zugleich ein, und bilden einen Lichtstrahl, eine zweite Serie paralleler Ätzflächen bilden einen zweiten Strahl, welcher den ersten unter einem konstanten Winkel schneidet etc. So entsteht eine aus mehreren Strahlen gebildete Lichtfigur oder Asterie, deren Symmetrie vollkommen mit der der Ätzfiguren und folglich mit der des Krystalles selbst übereinstimmt[1]).

Das Studium der Lichtfiguren bietet oft Vorteile dar gegenüber dem der Ätzfiguren selbst. So sind z. B. die Ätzfiguren, welche Salzsäure und Salpetersäure auf Kalkspatspaltungsflächen hervorrufen, anscheinend gleich, sie liefern jedoch, wie von Kobell zeigte, deutlich abweichende Lichtfiguren.

Obwohl wir jetzt noch nicht über zahlreiche Beobachtungen von Lichtfiguren verschiedener krystallinischer Substanzen verfügen, darf doch wohl als sicher ausgesprochen werden, dass, ebenso wie echt isomorphe Körper ähnliche Ätzfiguren besitzen, sie auch ähnliche Lichtfiguren zeigen werden[2]), und dass, wenn geringe Abweichungen vorkommen, diese sich innerhalb der Mischungsreihe ausgleichen werden.

Als Folge hiervon würden dann Körper, welche starke, besonders in der Symmetrie abweichende Lichtfiguren zeigen, bestimmt als nichtisomorph zu betrachten sein, wenn auch ihre Krystallformen zufälligerweise übereinstimmen sollten.

Dies alles wurde schon im Jahre 1862 von v. Kobell[3]) nachgewiesen, indem er zeigte, dass drei echt isomorphe Körper, wie Kalialaun, Ammoniumalaun und Chromalaun sich bezüglich ihres Asterismus ganz gleich verhielten; dass dies auch der Fall war bei den Gliedern der isomorphen Gruppe der monoklinen Doppelsulfate mit 6 *Aq*, wie die von *NiAm*, *NiK*, *CoK* und *FeAm*. Dagegen verhielten Calcit, Dolomit und Siderit sich in ihren Lichtfiguren ganz abweichend. Schon damals würde aus dieser Beobachtung der Schluss, dass diese letzteren drei, stets für echt isomorph gehaltenen, Karbonate nicht isomorph sein können, vollkommen erlaubt gewesen sein.

---

[1]) Es ist wohl einleuchtend, dass, ebenso wie die Atzfiguren selbst, die aus ihnen hervorgehenden Lichtfiguren eine Funktion sind, sowohl der Krystalle selbst als des angewendeten Ätzmittels. Obwohl jedoch die Gestalt des Lichtsterns mit dem Ätzmittel sich ändern kann, ist die Symmetrie derselben notwendigerweise bei allen Ätzmitteln stets dieselbe.

[2]) Ein gleiches Ätzmittel vorausgesetzt.

[3]) Sitz.-Ber. der k. bayer. Akad. der Wiss. 1862.

Dass die Lichtfiguren also, ebenso wie die Ätzfiguren, zur Entscheidung zweifelhafter Fälle von Isomorphismus uns grosse Dienste leisten können, ist nach obigem wohl sicher.

Eine andere Frage ist, ob die Ätzfiguren (resp. Lichtfiguren und Lösungsendformen) uns für das Studium der Morphotropie Dienste erweisen können. Hieran zweifle ich sehr: fast bei jeder Untersuchungsmethode ist die Morphotropie stark im Nachteil gegenüber der echten Isomorphie. Bei der letzten ist fast alles regelmässig, logisch, gut geordnet, bei der ersten fast alles launisch und höchst unberechenbar. Dennoch ist die Möglichkeit, dass morphotrope Körper eine gewisse Übereinstimmung in ihren Ätzfiguren zeigen können, nicht ganz ausgeschlossen. Hierbei kommen natürlich nur die echt morphotropen Körper in Betracht, z. B. wie die Topsoëschen substituierten Ammoniumchloride, oder wie Berylliumsulfat und -seleniat. Ebenso wie hier ungeachtet des Unterschiedes im Krystallsystem „Persistenz des Krystalltypus" auftritt, konnte auch „Persistenz des Ätzfigurtypus" vorkommen. Vielleicht hat man hierin ein erstes sicheres Kriterium, um echte Morphotropie von falscher Morphotropie (d. h. krystallographische Unabhängigkeit oder zufällige Ähnlichkeit) zu unterscheiden.

Ob sich diese Hoffnungen erfüllen oder nicht, jedenfalls hoffe ich es deutlich gemacht zu haben, welchen Wert das Studium der Ätzfiguren für die Chemie hat und welche wichtige Zukunft sie deshalb in dieser Wissenschaft wird haben können. Dankbar können wir den beiden Hauptvertretern dieses Forschungszweiges, Baumhauer und Becke, sein für ihre grundlegenden klassischen Arbeiten auf diesem Gebiete. Möchte allmählich diese treffliche Methode aus dem engen Kreis der Mineralogie austreten und in den weiteren der eigentlichen Chemie dringen, in welchem sie bis jetzt nur wenig geleistet hat.

Ihre wichtigste Rolle scheint mir bis jetzt zu bestehen in dem Korrigieren der unrichtigen Schlussfolgerungen, welche die Krystallographie veranlasst hat. Durch das Studium der Ätzfiguren in Verbindung mit dem der Mischungen wird die streng chemische Grundlage des Ismorphismus, ihr Hauptnutzen, wieder zu ihrem Rechte kommen, während sie bis jetzt durch eine zu ausschliesslich krystallographische Behandlung verunglückt ist.

Besonders kann der Nutzen der Ätzfiguren ins Licht treten, wenn das Studium derselben in viel höherem Grade als jetzt ein vergleichendes wird und systematisch über grosse Gruppen von Körpern

ähnlicher chemischer Zusammensetzung ausgedehnt wird und nicht wie jetzt beschränkt bleibt auf isolierte und deshalb nur geringen Nutzen gebende Beobachtungen.

XXXI.

Über einige Änderungen im periodischen System der Elemente.

Das periodische System in seiner jetzigen Gestalt ist bekanntlich folgendes:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*Fl*			
Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*			
K	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*
Cu	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	*Br*			
Rb	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*		*Ru*	*Rh*	*Pd*
Ag	*Cd*	*Jn*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*			
Cs	*Ba*	*La*	*Ce*	*Di*					
		Yb		*Ta*	*W*		*Os*	*Jr*	*Pt*
Au	*Hg*	*Tl*	*Pb*	*Bi*					
			Th		*U*				

Über die Rolle, welche der Isomorphismus in diesem System zu spielen berechtigt ist, ist man noch nicht recht im klaren. Im allgemeinen nimmt man an, dass bei der jetzt am meisten befolgten Lothar-Meyerschen Anordnung in den Vertikalreihen Isomorphismus oder wenigstens Gleichwertigkeit und chemische Analogie zwischen den

Elementen herrscht, dass sie dagegen in den Horizontalreihen schroffe chemische Kontraste zeigen.

Beide Eigenschaften gehören sozusagen zum Charakter des Systems.

Hierbei sind jedoch bekanntlich einige Ausnahmen, wie z. B. die Platinmetalle, die *Fe- Co-Ni*-Reihe, die zahlreichen Ceriummetalle.

Bei der Anordnung dieser Elemente in Systeme ist man im Zweifel, ob man jedes in ein besonderes Fach unterbringen oder ob man jede dieser Gruppen in einem Fache vereinigen soll.

Fast in jeder Hinsicht ist das zweite Verfahren vorzuziehen. Nicht bloss dass durch die erstere Methode die Zahl der dadurch entstehenden Hiate im periodischen System in höchst bedenklicher Weise vermehrt wird, so dass man zweifelt, ob wirklich noch so sehr viel unbekannte Elemente existieren, sondern es ist auch überhaupt einleuchtend, dass die zweite Methode viel mehr mit dem eben angegebenen Charakter des Systems — Kontraste in den Horizontalreihen — in Übereinstimmung ist, indem die Gruppe dann die Stelle eines Elementes einnimmt, welche mit den beiden Nachbarn stark kontrastiert. — Es erinnert dies einigermassen an die Gruppe der Planetoïden, welche zwischen Mars und Jupiter im Planetensystem vorkommen und auch nur die Stelle eines Planeten einnehmen.

Ist jedoch diese Methode richtig, so steigt sofort der Gedanke auf: Ist sie wohl überall im jetzigen System konsequent durchgeführt? und würde man vielleicht durch die strengere Anwendung dieses Prinzips auch Vorteile erreichen können?

Ich will im folgenden nachweisen, dass man noch an mehreren Stellen im Systeme Gelegenheit hat, dasselbe Verfahren anzuwenden.

Nach dem Vanadium treten die isomorphen Elemente *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co* und *Ni* auf. Am deutlichsten tritt ihr Isomorphismus auf in den Salzen der bivalenten Metalle, z. B. in den Sulfaten. Dass die Chromosalze isomorph sind mit den Ferrosalzen, bewies im Jahre 1881 Moissan[1]), welcher die Isomorphie des blauen $CrSO_4 + 7\,Aq$ mit dem Eisenvitriol und des Doppelsalzes $K_2SO_4 + CrSO_4 + 6\,Aq$ mit den analogen monoklinen Doppelsulfaten des Kaliums und des Zinkes, Eisens etc. nachwies. Nach meiner Ansicht müssen die fünf genannten Elemente nicht getrennt, sondern in einer Gruppe vereinigt werden[2]).

[1]) Compt. rend. **92**, 792. Siehe auch Graham-Otto **2**, 1061. 1881. Dieser merkwürdige Isomorphismus der Chromo- und Ferrosalze wird auffallenderweise fast niemals erwähnt.

[2]) Dass man in diese Gruppe der fünf vitriolbildenden Metalle nicht das direkt darauf folgende *Cu* und *Zn* anfügen soll, hat eine andere Ursache, die ich gleich erwähnen werde.

Ähnliches findet man in der fünften und achten Horizontalreihe, wo nach meiner Ansicht das Molybdän mit den Platinmetallen *Ru*, *Rh* und *Pd*, und das Wolfram mit den *Os*, *Ir* und *Pt* zu vereinigen ist als übereinstimmende vierwertige Metalle, deren Isomorphismus schon beim MoO_2 und RuO_2 nachgewiesen ist.

Schliesslich kann man noch *Th* und *Ur*, welche auch unter sich isomorph sind[1]), vereinigen und sie nach meiner Ansicht besser als Gruppe unter die beiden Platinmetallgruppen stellen, so dass man jetzt vier Gruppen bi- resp. tetravalente Metalle in einer Vertikalreihe bestimmt und auch hier mehrmals Isomorphismus antreffen wird, wie man am deutlichsten bei den quadratischen Bioxyden (MnO_2, MoO_2, ThO_2, RuO_2) sieht.

Ehe ich zu der Darstellung des hierdurch etwas geänderten periodischen Systems übergehe, erlaube ich mir, noch auf einige andere Dinge aufmerksam zu machen, die vielleicht auch zu einer geringen Änderung Veranlassung geben können.

1. Einer der auffallendsten Mängel des jetzigen Systems ist, dass darin der Wasserstoff gar nicht aufgenommen wird. Einige schreiben ihn neben dem Lithium, andere als isoliertes Element oben an, wodurch eine grosse Zahl Hiate zwischen *H* und *Li* geschaffen wird, andere lassen ihn bequemlichkeitshalber ganz weg. — Wünschenswert ist es deshalb, eine Anordnung zu finden, wobei auch der wichtige Wasserstoff seine gehörige Stelle im System findet.

2. Eine der grössten Schwierigkeiten im periodischen System ist die Unsicherheit über die Isomorphie der Elemente. Überhaupt ist der Ausdruck: „Zwei Elemente sind isomorph“ sehr bedenklich. Zwar sind zwei Salze oder zwei Oxyde isomorph, bei den Elementen selbst herrscht jedoch oft der grösste Zweifel, und gerade mit den Elementen und nicht mit ihren Verbindungen hat man es im periodischen System zu thun. — Die Schwierigkeit liegt eben in der Mehrwertigkeit der meisten Elemente und in dem daraus entstehenden Zweifel, welche Wertigkeit das Element als Element besitzt. — Sieht man ab von den sozusagen „abnormalen“ hohen und niedrigen Oxydationsstufen, welche nur durch äussere starke Oxydations- resp. Reduktionsmittel erhalten werden können und also sehr instabil sind, wie die meisten Superoxyde und Suboxyde (z. B. KO_2 und K_4O), so treten dennoch bei manchem Metall zwei oder mehr fast gleich stabile Oxydationsstufen auf, worin das Metall verschiedenwertig ist, wie z. B. *Fe* zwei- und dreiwertig, *Tl* ein- und dreiwertig, *Cu* ein- und zweiwertig, *Cr* zwei-, drei- und sechswertig etc. Hierbei ist es

[1]) Siehe Arzruni, Phys. Chem. d. Kryst. S. 107.

sehr schwer zu entscheiden, nach welcher dieser Wertigkeiten man sich richten soll für die Einreihung der betreffenden Elemente im periodischen System, und wird man hierbei gewöhnlich ziemlich willkürlich verfahren müssen. — Dass von den verschiedenen Wertigkeiten eines und desselben Elementes eine einzige die wichtigste ist, hiervon kann, wie es bei geringer Überlegung klar ist, keine Rede sein. Schon früher[1]) machte ich darauf aufmerksam, wie man im ungewissen ist, wenn es sich um Isomorphie der Elemente selbst handelt. Ist metallisches Kupfer mit metallischem Zink oder mit metallischem Silber isomorph? Ist metallisches Eisen mit metallischem Aluminium oder mit metallischem Nickel isomorph? Im allgemeinen neige ich zu der Ansicht, dass die Wertigkeit und die Isomorphie der Metalle selbst mit der ihrer niedrigsten Oxydationsstufen übereinstimmen wird[2]), also metallisches Kupfer einwertig und nicht isomorph mit *Zn*, sondern mit *Ag*, das metallische Eisen zweiwertig und isomorph mit *Ni* und *Co* und nicht mit *Al*, das metallische Gold, Quecksilber und Thallium einwertig und isomorph mit den einwertigen Metallen, wie Silber und Kupfer und nicht mit einem der drei-, resp. zweiwertigen Elemente. —

Dies Prinzip ist nicht bloss eine willkürliche Annahme, sondern hat erstens für den Geist etwas sehr bestechendes und wird zweitens von mancher Thatsache bestätigt, wie z. B. durch die von mir schon mehrmals erwähnte gelbe Farbe der Zink-Kupfer- und die rote Farbe der Silber-Kupferlegierungen, wo im letzten Falle die Additivität der Farbe auf Isomorphie, im ersten die deutlich abweichende Farbe auf Verbindung und also Nichtisomorphie deutet. Leider sind wir wegen der Undurchsichtigkeit der meisten Elemente nicht im stande, diese so nützliche Untersuchung ihres Mischungsvermögens und ihrer Isomorphie weiter zu verfolgen[3]), und sind wir höchstens auf wenige sehr sprechende Fälle von Farbenänderung angewiesen. — Auch deutliche Schmelzpunktänderung, wie z. B. bei der flüssigen *KNa*-Legierung, weist auf Nichtadditivität und Nichtisomorphie.

Dass jedoch die Anwendung des Prinzips der Übereinstimmung der Elemente in Wertigkeit und Isomorphismus mit ihren niedrigsten Oxydationsstufen nützlich sein kann bei ihrer Anordnung im periodischen System, ergiebt sich z. B. in folgenden Fällen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 24. Anm. 4. 1894.

[2]) Oder wenigstens immer mehr als mit den höheren Oxydationsstufen.

[3]) Weil die Krystallform uns bei den fast ausschliesslich regulär und hexagonal krystallisierenden Elementen fast vollkommen im Stiche lässt bei der Beurteilung ihres Isomorphismus.

Metallisches Thallium ist nach dem genannten Prinzip einwertig wie in den Thallosalzen und isomorph mit metallischem Kalium, Rubidium etc. (wie denn auch die meisten Thallosalze mit den *K*-, *Rb*-, *Cs*-Salzen isomorph sind). Das Thallium gehört also nicht an die jetzige Stelle in der Vertikalreihe des Aluminiums, sondern in die der Alkalimetalle.

Metallisches Blei ist wahrscheinlich zweiwertig und isomorph mit metallischem *Ca*, *Sr*, *Ba* wegen der fast ausnahmslosen Isomorphie ihrer Salze und gehört es also mit ihnen in eine Vertikalreihe. Die jetzige Stellung des *Pb* mit dem *Sn* in einer Vertikalreihe wegen der Vierwertigkeit des Bleies in PbO_2 ist viel weniger wahrscheinlich. Mit den Stannosalzen sind dagegen die Bleisalze nicht isomorph, also ist das metallische Blei fast sicher nicht isomorph mit dem metallischen Zinn.

So ist nach meiner Ansicht auch das metallische Chrom zweiwertig und isomorph mit *Fe*, *Ni* etc. Auch mit dem metallischen Mangan ist dies der Fall, und gehört dies also nicht, wie jetzt angenommen, mit den Halogenen wegen der sehr hohen Oxydationsstufe des Mn_2O_7 in eine Vertikalreihe. Auch die Platinmetalle sind im metallischen Zustande nicht vierwertig, sondern zweiwertig und ebenfalls isomorph mit *Fe*, *Ni*, *Co*. Überall treffen wir also eine Bestätigung der Wichtigkeit der niedrigsten Oxydationsstufe für die Wertigkeit der Metalle[1]).

Merkwürdig ist es, wie das Prinzip fast niemals in Widerspruch ist mit dem vorigen: der Vereinigung angrenzender isomorpher Elemente zu einer Gruppe, welche die Stelle eines Elementes einnimmt. So ist nicht bloss die Vereinigung des *Cr* und *Mn* mit *Fe*, *Co* und *Ni* in eine Gruppe angezeigt durch beide Prinzipien, sondern auch die, der Stellung des *Tl* in der Alkalimetallreihe im Wege stehenden[2]) Metalle *Au* und *Hg*, finden mit den *Tl* als drei einwertige und vermutlich isomorphe

[1]) Als scheinbare Ausnahme habe ich nur das Zinn angetroffen. Dies steht in der Reihe der tetravalenten Elemente, wie *C*, *Si*, *Ti*, *Zr*, obwohl es auch bivalent auftritt in den Stannosalzen und deshalb als Metall wahrscheinlich auch bivalent sein wird. Diese Bivalenz ist jedoch bei den übrigen Elementen dieser Vertikalreihe auch teilweise bekannt. So treten *C*, *Si* und *Ti* zweiwertig auf in CO und CCl_2, $SiCl_2$, $TiCl_2$. Es sind jedoch meistens ziemlich instabile Verbindungen. Bei *Zr* und *Ge* sind die Bichloride noch nicht dargestellt. Unmöglich ist es nicht, dass alle diese Elemente als Elemente bivalent sind und nicht tetravalent. Auch der Kohlenstoff als Diamant oder Graphit wäre dann bivalent.

[2]) Weil kein Platz zwischen *Pt* und *Tl* vorhanden ist.

Metalle als Gruppe eine Stelle[1]). Die anscheinende Notwendigkeit der Vereinigung des *Cu* und *Zn* mit den *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ni* und *Co* in eine isomorphe Gruppe, weil die Salze der bivalenten Metalle (z. B. die Vitriole) isomorph sind, wird direkt verboten durch die nur bei dem Kupfer auftretende Einwertigkeit.

3. Da jede Horizontalreihe unmittelbar an die folgende anschliesst (so dass man die Elemente bekanntlich spiralförmig um einen Cylinder geordnet denken muss[2])), also:

I	II	III	IV	III	II	I	I	II	III	IV	III	II	I	I	II	
Li,	*Be*,	*Bo*,	*C*,	*N*,	*O*,	*Fl*,	*Na*,	*Mg*,	*Al*,	*Si*,	*P*,	*S*,	*Cl*,	*K*,	*Ca*	etc.

so bekommen wir jedesmal zwei einwertige Elemente *Fl* und *Na*, *Cl* und *K*, *Br* und *Rb*, *J* und *Cs* nebeneinander. Es ist also nahe liegend, dass man aus diesem Grunde auch *H* neben *Li* stellen kann.

Betrachtet man weiter, wie man ganz gut auch im Systeme die Halogene und Alkalimetalle unmittelbar nebeneinander stellen kann, indem keine dazwischen liegenden Elemente vorkommen, und nach meiner Ansicht auch nicht, wie jetzt angenommen, Hiate vorkommen werden, so ist es deutlich, dass man sie sämtlich nach vorne in eine erste Vertikalreihe bringen kann, und dass ungezwungen hierdurch der Wasserstoff seinen Platz als erstes Element erhält.

Berücksichtigt man alles Vorhergesagte, so kommt man zu folgender Anordnung der Elemente:

---

[1]) Neuerdings haben Wells und Penfield (Zeitschr. f. anorg. Chemie 6, 315. 1894) bei Gelegenheit des Nachweises des Isomorphismus der Trijodide von Thallium, Rubidium und Cäsium (TlJ_3, RbJ_3, CsJ_3) ebenfalls die Vermutung ausgesprochen (l. c. 466), dass das Thallium nicht seine richtige Stelle im periodischen System besitzt, und vermuten sie, dass es vielleicht zusammengesetzt sein könnte aus zwei Alkalimetallen, welche gerade die beiden offenen Stellen in der ersten Vertikalreihe (unter dem Cäsium) auffüllen könnten, wovon das eine ein kleineres (ungefähr 170) und das andere ein grösseres (ungefähr 220) Molekulargewicht als das Thallium (204) besitzen würde. Ein Versuch zu dieser „Spaltung" des *Tl* mittels fraktionierter Krystallisation des Nitrats führte — wie zu erwarten — zu keinem Resultate und ist bis jetzt keine Ursache vorhanden, das *Tl* als nichthomogen anzusehen. — Durch meinen Vorschlag, das *Tl* mit dem *Au* und *Hg* in eine Stelle des Systems zu vereinigen, bringt man es in die Alkalimetallreihe, ohne dass Spaltung nötig ist.

[2]) Oft wird dies in den Lehrbüchern durch die recht unpraktische Darstellung des Schrägdruckens angegeben. Dies ist viel unübersichtlicher für den Leser als die einfach horizontal gedruckten Elemente. Es ist für die Imagination eine viel geringere Anstrengung, die Endelemente der einen mit den Anfangselementen der folgenden Horizontalreihe verbunden zu denken.

I	II	III	IV	V	VI	VII
einwertig	einwertig	zweiwertig	dreiwertig	vierwertig	dreiwertig	zweiwertig
H	*Li*	*Be*	*Bo*	*C*	*N*	*O*
Fl	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*
Cl	*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr, Mn, Fe, Co, Ni*
	Cu	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*
Br	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo, Ru, Rh, Pd*
	Ag	*Cd*	*Jn*	*Sn*	*Sb*	*Te*
J	*Cs*	*Ba*	*La, Ce, Di, Sm, Er, Yb*		*Ta*	*W, Os Ir, Pt*
	Au, Hg, Tl	*Pb*			*Bi*	*Th, U.*

In dieser Anordnung ist das periodische System erstens viel gedrängter, als in der jetzigen Fassung. Es treten bedeutend weniger Hiate (nur 6) auf, und dies ist nach meiner Ansicht wohl einer der Hauptvorzüge der neuen Anordnung. Die zahlreichen (20—30) Lücken in der gewöhnlichen Anordnung sind, wie leicht zu ersehen, fast ausschliesslich Folgen des getrennten Schreibens der aufeinander folgenden isomorphen Elemente und verschwinden fast vollkommen durch ihre Vereinigung in Gruppen.

Das *Mn* steht jetzt also nicht mehr zwischen den Halogenen, wohin es auch nicht gehört. Der Wasserstoff kommt dagegen, wie gesagt, in die erste Vertikalreihe bei den Halogenen. Es ist dies insoweit richtig, als der Wasserstoff nach meiner Ansicht nicht, wie früher allgemein vermutet, ein Metall ist, sondern mehr einen Metalloïd-Charakter hat. Nicht nur herrscht wegen des Vorkommens von Verbindungen, wie die *KH*- und *NaH*-Salze, keine Isomorphie zwischen den Alkalimetallen und dem Wasserstoff[1]), sondern auch der in den letzten Jahren erhaltene flüssige Wasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit und

[1]) Wie ich schon mehrmals behauptete (z. B. Diese Zeitschr. **15**, 532, 1894).

kein flüssiges Metall, wie Quecksilber. Dass der *H* mit den Halogenen nur gleichwertig und nicht isomorph ist, spricht natürlich nicht gegen ihre Stellung in einer Vertikalreihe, weil dies bekanntlich auch beim *Na* und *K*, oder beim *Li* und *Rb* stattfindet, welche ebenfalls nicht isomorph sind.

Sehr geändert hat sich auch die letzte Vertikalreihe. Hierin kommen die Metalloïde *O*, *S*, *Se*, *Te* mit den fünf Eisen-, den acht Platin- und den zwei Uranmetallen zusammen. Inwieweit dies mit echter Isomorphie zusammengeht, ist vorläufig noch sehr die Frage[1]), doch ist dies für die Anordnung im Systeme von untergeordneter Bedeutung. Hier gilt nur die Analogie und besonders die der niedrigsten (und nicht die der höchsten) Oxydationsstufen.

Wie ich vorhin erwähnte, ist die Vereinigung in einer Gruppe, welche die Stelle eines Elementes einnimmt, wahrscheinlich nur erlaubt bei isomorphen oder wenigstens chemisch sehr analogen Elementen und nicht bei gleichwertigen, welche einen starken chemischen Kontrast zeigen. Ich will jedoch nicht verneinen, dass, wenn man letzteres zulässt und z. B. die beiden ersten einwertigen Vertikalreihen zu einer einzigen vereinigt, man eine noch etwas grössere Vereinfachung bekommt, wie hier unten angegeben:

I	II	III	IV	V	VI
einwertig	zweiwertig	dreiwertig	vierwertig	dreiwertig	zweiwertig
H, Li	*Be*	*Bo*	*C*	*N*	*O*
Fl, Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*
Cl, K	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr, Mn, Fe, Co, Ni*
Cu	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*
Br, Rb	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo, Ru Rh, Pd*
Ag	*Cd*	*Jn*	*Sn*	*Sb*	*Te*
J, Cs	*Ba*	*La. Ce, Di. Sm, Er, Yb*		*Ta*	*W, Os, Ir, Pt*
Au, Hg, Tl	*Pb*			*Bi*	*Th, U.*

[1]) Ob also *Te* mit *Se* und *S* isomorph ist oder nicht, wird durch dieses Zusammenvorkommen in einer Vertikalreihe nicht gelöst. Sowohl die Muthmannsche

Die früher schon geringe Zahl der sechs Hiate ist jetzt zu drei herabgesunken, und die drei früheren, noch zu entdeckenden einwertigen Elemente sind verschwunden. Es kommt mir jedoch, wie gesagt, diese letzte Anordnung wegen der Vereinigung von *Fl* und *Na*, *Cl* und *K* forciert vor und ziehe ich die erstere Anordnung mit zwei einwertigen Vertikalreihen vor.

Ob diese von mir vorgeschlagene Anordnung des Systems (mit den 6, resp. 3 Hiaten) dem jetzigen vorzuziehen ist, muss ich dem Urteil der Fachgenossen überlassen. Nach meiner Ansicht ist die Zahl der Elemente heut zu Tage fast komplett, nach dem jetzigen System fehlen noch zahlreiche (20 bis 30).

Ich will noch bemerken, dass es bei den drei jüngst entdeckten Metallen *Ga*, *Ge* und *Sc* einerlei ist, welche der beiden Anordnungen man wählt. Sie füllen in beiden wirkliche Lücken aus.

Selbstverständlich würde die (sehr wahrscheinliche) Vermehrung der Ceriummetalle[1]) keine Änderung bringen, indem nur die Gruppe etwas grösser wird. Dasselbe gilt für etwaige neue Platinmetalle oder Kobaltmetalle.

Wahrscheinlich haben wir noch zwei schwere vierwertige Elemente, wie *Ge*, *Zr* und *Sn*, zu erwarten mit Atomgewichten von resp. ca. 178 (zwischen *Yb* und *Ta*) und ca. 209, und ein schweres dreiwertiges Metall (wie *Ga*) mit einem Atomgewicht, welches sich dem des Bleies (206) nähern wird. Gerade in dieser Hinsicht (also der Annahme zweier neuer Metalle zwischen Blei [206] und Wismut [210]) weicht die von mir vorgeschlagene Anordnung stark von der jetzt befolgten ab.

Ebenso ist dies der Fall mit dem jetzt allgemein zwischen *Mo* (96) und *Ru* (103·5) angenommenen hypothetischen Elemente mit einem Atomgewichte von ca. 100, welches nach meiner Anordnung nicht existiert, wenigstens nicht zu existieren braucht.

Annahme, dass *Se* und *Te* wohl isomorph sind, als meine, dass sie es nicht sind, sondern dass *Te* mit *Os* isomorph ist, können bei dieser Anordnung verteidigt werden. Nur muss in diesem Falle das Atomgewicht des Tellurs kleiner sein als das des Jods, was natürlich bei den noch stets sehr schwankenden Atomgewichtsbestimmungen des *Te* immerhin sehr möglich ist (auch ohne die Braunersche Annahme von neuen Metallen im Tellur).

[1]) Jetzt werden zwischen *Ba* und *Ta* sechs Ceriummetalle angenommen, *La* (138·5), *Ce* (140.2), *Di* (142), *Sm* (150), *Er* (166), *Yb* (173). Das Didym ist wahrscheinlich in zwei neue Elemente (Praseodym 143·6 und Neodym 140·8) spaltbar. Krüss und Nilson haben sogar die Existenz mehrerer noch unbekannter Erden im Didym auf Grund spektroskopischer Beobachtungen vermutet (Ostwald, Allg. Chemie 1, 71. 1891).

Ob die drei einwertigen Elemente in der Reihe der Halogene (Atomgewicht resp. 60, 107, 196) wirklich existieren müssen, ist schwer zu entscheiden. Das erste ist nach dem jetzigen System nicht nötig.

In der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten bringt die von mir vorgeschlagene Anordnung selbstverständlich keine Änderung, weil die Reihenfolge der Elemente dieselbe bleibt. Höchstens liesse sich folgendes behaupten: In der jetzigen figurativen Darstellung der Atomvolumen der Elemente als periodische Funktion ihrer Atomgewichte kommt bekanntlich eine grosse Lücke zwischen dem Lanthan und dem Tantal vor, in welcher mancher Forscher ein Maximum vermutet[1]). Weil ich, wie vorhin bemerkt, zwischen den beiden genannten Metallen nur eine vielleicht recht grosse Zahl Ceriummetalle vermute, welche ich wieder in eine Gruppe vereinigt denke, und diese Metalle unter sich höchst wahrscheinlich sämtlich isomorph sein und somit ein ungefähr gleiches Atomvolum besitzen werden, betrachte ich ein derartiges Maximum als unwahrscheinlich und glaube vielmehr, dass zwischen den *La* und *Ta* eine direkte Verbindung als ungefähr horizontale oder lieber schwach geneigte Kurve vorkommen wird, welche als direkte Fortsetzung der steil abwärts fallenden *Cs*-, *Ba*-, *La*-Kurve zu betrachten sein wird. Das von mir unmittelbar vor dem *Ta* vermutete Hiat, welches wahrscheinlich durch ein tetravalentes, dem *Sn* und *Ge* analoges Metall mit ca. 178 als Atomgewicht ausgefüllt werden wird, wird wahrscheinlich in der Ceriummetall-Kurve keine Änderung bringen (ebensowenig, wie es die übrigen tetravalenten Metalle *Sn*, *Zr*, *Ge* in ihren Stellen thun).

Es wäre nicht unmöglich, dass die von mir vorgeschlagene Änderung des periodischen Systems wegen der gedrängteren Form und der konsequenten Anwendung der beiden Prinzipe der Gruppenvereinigung und der minimalen Wertigkeit einige Vorzüge besässe über das jetzt gebräuchliche[2]), und wage ich es, obwohl es bekanntlich an Vor-

[1]) Siehe z. B. die Pattinson Muir entnommene Darstellung in Ostwalds Allgem. Chem. **1**, 1111. 1891, wo die punktierten Linien bei *Di* und *Ta* aufwärts gerichtet sind. Diese Darstellung fängt auch wiederum mit dem Lithium an, während der Wasserstoff weggelassen wird. Obwohl die Dichte, und somit das Atomvolum des festen Wasserstoffes noch nicht bekannt ist, wird man doch wohl, wie Lothar Meyer (Moderne Theorien der Chemie. 5. Aufl. 1884) in seiner Tafel angiebt, ein Maximum bei *Li*, wie bei den übrigen Alkalimetallen (*Na*, *K*, *Rb*, *Cs*) haben.

[2]) Eine wirkliche Entscheidung könnte nur erfolgen durch die Entdeckung neuer Elemente, z. B. zwischen *Pb* und *Bi*, welche nicht in das jetzige System, dagegen wohl in das von mir vorgeschlagene passen.

schlägen zur Änderung des periodischen Systems nicht fehlt, sie unter die Augen der Chemiker zu bringen.

XXXII.

Das Gesetz von Buys-Ballot.

Das Zusammengehen der Einfachheit der chemischen Zusammensetzung mit den höchsten Graden der Symmetrie, welche ich in meinem vorletzten Aufsatz [1]) behandelte und hierin (l. c. Anm. 1) P. Groth zuschrieb, wurde, wie Herr Prof. van't Hoff die Güte hatte mir mitzuteilen, schon im Jahre 1846 von dem holländischen Forscher Buys-Ballot, dem später berühmten Meteorologen, nachgewiesen und zwar in seiner „Notiz über die Abhängigkeit der Krystallform der Mineralkörper von den zusammensetzenden Atomen [2]).

Er sagt hierin u. a.:

„Bereits hat G. Rose die Mineralkörper in Tabellen gebracht und die einfachen, binären, doppelbinären u. s. w. Kombinationen jede für sich nach den sechs Krystallsystemen verteilt, aber derselbe hat, soviel ich weiss, nicht das darin sichtbare Gesetz ausgesprochen. Ich bin auf ähnliche Weise verfahren und so mit Hilfe der zweiten Ausgabe von Blumes [3]) Oryktognosie zu der folgenden Tafel gelangt:

Art der Körper			I. Tesseral	II. Tetragonal	III. Hexagonal	IV. Rhombisch	V. Klino-rhombisch	VI. Klino-rhomboid.	Summa
Einfache			9	0	4	2	2	0	17
Binäre	ohne	Wasser	25	6	11	11	2	0	55
„	mit	„	0	0	1	3	0	0	4
Dreifache	ohne	„	18	10	14	26	12	0	70
„	mit	„	1	1	4	16	13	1	36
Vierfache	ohne	„	6	6	9	12	21	2	56
„	mit	„	4	4	9	11	10	0	38
Fünffache	ohne	„	0	0	2	0	1	1	4
„	mit	„	0	0	1	2	2	0	5
Sechsfache	ohne	„	1	0	0	0	0	2	3
„	mit	„	0	0	0	0	0	1	1

Hieraus erhellt fürs erste, dass, je zusammengesetzter die Körper sind und aus je mehr Atomen sie bestehen (die Alaune sind sehr zu-

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 1. 1894.

[2]) Pogg. Ann. **67**, 433. 1846.

[3]) Soll heissen „Blums“.

fällig tesseral), sie desto mehr den nicht symmetrischen Krystallsystemen angehören; ferner, dass in der Regel die zusammengesetzten Körper mehr in den unvollkommneren Krystallsystemen zu finden sind, als ihre Bestandteile, dass die wasserhaltigen sich in das dritte und vierte Krystallsystem zusammendrängen, wie denn das Wasser selbst dem dritten System angehört, da Person gezeigt zu haben scheint[1]), dass es als Eis in den Krystallen vorhanden ist. Weitere mir vorgekommene Betrachtungen will ich für jetzt noch nicht anführen, aber ich zweifle nicht, dass sich noch mehrere daraus ergeben werden.“

Obwohl man gestehen muss, dass die Darlegung, wie Buys-Ballot sie hier giebt, nicht vollkommen richtig ist, ist es doch sicher, dass der Gedanke, dass bei den krystallinischen Körpern mit dem Zunehmen der chemischen Komplikation die Symmetrie abnimmt, deutlich ausgesprochen ist. Weil, wie ich glaube, dies hier zum ersten Male[2]) stattgefunden hat, meine ich, dass es gerecht ist, diesem Forscher die ihm gebührende Priorität zu lassen, und schlage ich vor, die genannte Regel das Gesetz von Buys-Ballot zu nennen.

Es ist jedoch — wie gesagt — nicht zu leugnen, dass sie in der von diesem Forscher gegebenen Form unrichtig ist. Abgesehen davon, dass durchaus nicht bloss die Symmetrie ausschlaggebend ist, indem sowohl das sehr einfache quadratische System als auch das komplizierte trikline sehr wenig bevorzugt werden[3]), konzentriert sich die chemische Einfachheit[4]) in zwei Systemen (dem regulären und hexagonalen) und

---

[1]) Person, l'Institut Nr. 594; auch Desains, daselbst Nr. 593.

[2]) Später haben auch andere Forscher, wie Laurent, Knop, Lothar Meyer etc. über diesen Gegenstand sich ausgelassen.

[3]) Wie ich früher (l. c. 10) nachwies. Auch schon in der Buys-Ballotschen Tabelle ist dies, so wenig Körper diese auch enthält, deutlich sichtbar.

[4]) Neuerdings ist wiederum ein Element, das metallische Aluminium, als regulär erkannt worden (Rinne, N. Jahrb. f. Min. 1894, **2**, 236). Es möge schliesslich noch auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen werden, dass, wo Abweichungen von der Regel, dass Elemente entweder regulär oder hexagonal sind, vorkommen, wie bei Schwefel, Selen, Bor, Zinn etc., hier gerade viel Modifikationen auftreten, wie z. B. beim Schwefel jetzt 6 krystallinische bekannt sind. Ferner dass die amorphen Modifikationen vorzugsweise bei diesen Elementen vorkommen, *S*, *Se*, *Bo* etc. — Dagegen sind die angeblichen amorphen Modifikationen anderer Elemente, wie *P*, *As* etc. wohl meistens krystallinisch. Auch der sogenannte amorphe Kohlenstoff (Russ etc.) ist nach meiner Ansicht entschieden krystallinisch. — Dass ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen Ausnahmen von der Regel der krystallochemischen Einfachheit und ihrem Besitz zahlreicher Modifikationen und des echtamorphen Zustandes existierte, wäre durchaus nicht unmöglich.

die chemische Kompliziertheit ebenfalls in zwei Systeme (dem rhombischen und dem monoklinen), ohne dass es möglich ist, hierbei die Bevorzugung eines einzelnen Systems zu erblicken. Die beiden Systeme regulär und hexagonal müssen somit etwas gemeinsames haben, wodurch sie sich z. B. vom quadratischen unterscheiden, und die beiden Systeme rhombisch und monoklin ebenfalls etwas, wodurch sie sich vom triklinen unterscheiden. Erst wenn dies später entdeckt und bestimmt ausgesprochen worden ist, kann das Gesetz seine endgültige, richtige Form erhalten. Bis jetzt ist die Betonung der Einfachheit des Krystallsystems nur eine Annäherungsform [1]).

Die Behauptung Buys-Ballots, dass krystallwasserhaltige Körper vorzugsweise hexagonal krystallisieren, ist entschieden unrichtig, ebenso wie die Erklärung, dass das Krystallwasser hierin als hexagonales Eis enthalten sein soll. Krystallwasserreiche Salze werden, weil sie zu den komplizierten (vielatomigen) Körpern gehören, natürlich vorzugsweise rhombisch oder monoklin sein, und das hexagonale System, welches bekanntlich mehr von den sehr einfachen Körpern bevorzugt wird, tritt gerade bei wasserreichen Salzen selten auf. Es bedarf nur eines Blickes auf die krystallwasserreichsten Salze um dies auch einzusehen: $Na_2SO_4 + 10Aq$ (monoklin), $Na_2HPO_4 + 12Aq$ (monoklin), $Na_2Bo_4O_7 + 10Aq$ (monoklin), $Na_2CO_3 + 10Aq$ (monoklin), die Vitriole der *Mg*-Reihe mit $7\,Aq$ (rhombisch und monoklin) sind sämtlich monoklin oder rhombisch; nach einem hexagonalen krystallwasserreichen Salz muss man lange suchen. Dass die Alaune regulär krystallisieren, ist, wie Buys-Ballot selbst sehr richtig bemerkt, ein grosser Zufall und eigentlich mehr als Ausnahme zu betrachten [2]). Man könnte im Gegenteil die Thatsache, dass die oben angeführten sehr wasserreichen Salze (welche oft für mehr als 50 Gewichtsprozent H_2O aus „festem Wasser“ oder

[1]) Ob bei den chemisch sehr einfachen regulären und hexagonalen und den chemisch sehr komplizierten rhombischen und monoklinen, ausser dem Krystallsystem noch besondere Axenverhältnisse (resp. Krystallwinkel), oder Krystallformen, oder Hemiëdriegrade bevorzugt sind, hiervon ist, wie ich schon früher angab, nichts zu entdecken. Mit der Symmetrie hört die Gesetzmässigkeit auf und herrscht weiter die bunteste Abwechslung. Ich füge noch hinzu, dass dies auch für den Facettenreichtum gilt. Bei den einfachen Körpern kommen sehr flächenreiche Körper (Diamant, Zinkblende etc.) vor, bei den komplizierten sehr flächenarme (die von mir mehrmals erwähnten monoklinen Pseudorhomboëder bei den Vitriolen mit $7\,H_2O$). Ausser in der Symmetrie hat die chemische Einfachheit oder Komplikation also nicht die geringste Gesetzmässigkeit in der Form zur Folge.

[2]) Ein weiteres Beispiel wären die regulären Chlorate der *Mg*-Reihe mit $6\,H_2O$ ($ZnCl_2O_6 + 6\,Aq$ etc.).

„Eis" bestehen[1]), nicht hexagonal, ja sogar nicht pseudohexagonal[2]) krystallisieren, als Beweis auffassen, dass eine Komponente ihre Krystallform nicht auf die Verbindung überträgt. Eine Komponente bringt wohl ihre physikalischen Eigenschaften in die Verbindung (wenn auch nicht additiv wie bei isomorphen Mischungen), so zeigen z. B. alle krystallwasserreichen Salze die Weichheit des Eises (man kann sie leicht mit dem Nagel kratzen, was bei wasserfreien, wie K_2SO_4, Na_2SO_4 meistens unmöglich ist); ferner eine Verblassung der Farbe (sehr wasserreiche Salze werden immer blasse Farben zeigen); auch die schwache Licht- und Doppelbrechung des Eises (die sehr wasserreichen Salze zeigen, in ihrer Mutterlauge beobachtet, zarte Konturen und sehr blasse Polarisationsfarben)[3]), aber die so ausgesprochene hexagonale Form des Eises geht nicht über. Dies ist so recht lehrreich für krystallochemische Spekulationen. Die Krystallform ist sozusagen eine äusserst empfindliche Eigenschaft, die bei der geringsten chemischen Änderung des Körpers, sich plötzlich und stark ändert. Ferner akkumuliert sich der Einfluss der chemischen Änderung auf die Krystallform nicht, wie es bei den physikalischen Eigenschaften wohl der Fall ist, sondern bleibt launisch wechselnd. So wird ein Salz, je mehr Krystallwasser es enthält, zwar immer blassere Farben bekommen, jedoch sich nicht dem hexagonalen System nähern. (Man könnte die Krystallform mit einem Kaleidoskop vergleichen, wo der zarteste Stoss gegen das Instrument sofort einen ganz neuen farbigen Stern zum Vorschein ruft, während kräftige Stösse durchaus nicht mehr Einfluss haben, ja oft zufälligerweise ungefähr die alte Figur wieder herstellen können.) Spekulationen sind hier, gerade weil sie leider so äusserst leicht sind, fast völlig verboten. Nur bei einem sehr grossen gemeinschaftlichen chemischen Kern, wie z. B. bei komplizierten organischen Körpern, mögen derartige „morphotropische" Betrachtungen eine Stelle finden. Bei einfachen Verbindungen bleibt es meistens wertlose Phantasiearbeit, wie ich dies mehrmals betonte[4]).

Auch Buys-Ballots Klassifikation der Körper nach binären, doppelbinären etc. ist keine richtige, indem ihre Zusammensetzung nicht ausschlaggebend ist, sondern nur ihre Atomzahl auf ihr Krystallsystem influiert.

---

[1]) Wenn man Volumprozente annimmt, was hier eigentlich richtiger wäre, so bestehen sie (weil die wasserfreien Salze ein spez. Gew. 2 bis 3 haben) für mehr als 75% aus Wasser.

[2]) Höchstens wäre dies bei den pseudorhomboëdrischen monoklinen Vitriolen zu behaupten.

[3]) Dies gilt nämlich allein für wasserreiche Salze; wasserarme können sogar sehr kräftige Farben zeigen.

[4]) z. B. diese Zeitschr. 15, 570. Anm.

Dass jedoch ungeachtet all dieser Unvollkommenheiten, welche ich nicht mit Stillschweigen übergehen zu können glaubte, dennoch der Grundgedanke **Buys-Ballots** ein richtiger ist, wird jeder einsehen. Dass mir dieser Nachweis der Priorität eine gewisse Freude machte, da der berühmte Forscher zu meinen Landsleuten gehörte, brauche ich wohl nicht näher zu betonen [1].

---

[1] Weil der Name Buys-Ballot von Ausländern fast ausnahmslos falsch ausgesprochen wird, sei es mir erlaubt, die deutsche Aussprache (Beus-Ballott) anzugeben.

Über die Volumina einiger wässeriger Salzlösungen zwischen 100 und 150°.

Von

K. Zepernick und **G. Tammann.**

Früher[1]) wurde gezeigt, dass die Isobaren solcher Wassermengen, die bei 0° unter verschiedenen Drucken gleiche Volumina erfüllen, sich bei 120—130° schneiden, dass also bei jener Temperatur die Volumina wiederum einander gleich werden. Falls, wie früher gezeigt wurde[2]), die Lösungen betreffs ihrer Wärmeausdehnung sich so verhalten, wie das einem höheren von der Temperatur unabhängigen Druck unterworfene Lösungsmittel, so wäre zu erwarten, dass sich die auf gleiche Volumina bei 0° und gleiche konstante äussere Drucke bezogenen Isobaren verschieden konzentrierter Lösungen ebenfalls bei 120—130° untereinander schneiden, oder dass die bei 0° gleichen Volumina verschieden konzentrierter Lösungen bei 120—130° wiederum einander gleich werden.

Es fragt sich nun, ob es Lösungen giebt, die diesen Anforderungen entsprechen, für die innerhalb weiter Temperaturgrenzen der Parallelismus zwischen den thermodynamischen Oberflächen der Lösungen und des Lösungsmittels besteht. Auf Ausnahmen ist schon früher hingewiesen[3]), und sind auch die Gründe, welche jene Ausnahmen veranlassen, dargelegt worden. Es soll fürs erste nur der normale Fall, in welchem ΔK unabhängig von der Temperatur ist, besprochen und mit Beispielen belegt werden. Späterhin wird eine Abhandlung, die sich speziell mit den Ausnahmefällen, in welchen ΔK mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt, beschäftigen soll, folgen.

Da die Wärmeausdehnungen wässeriger Lösungen nur bis 100° verfolgt sind, so konnte früher der bei 125° für gewisse Lösungen zu erwartende Schnittpunkt der Isobaren nur durch Extrapolation aus den Messungen von Kremers, Gerlach und Bremer erschlossen werden.

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 181 (Fig. 2).
[2]) Diese Zeitschr. **11**, 676.
[3]) Diese Zeitschr. **13**, 182 und 183.

Es war wünschenswert, die Bestimmungen der spezifischen Volumina von wässerigen Lösungen bis 150° auszudehnen, um mit grösserer Sicherheit diejenige Temperatur zu bestimmen, bei welcher diejenigen Volumina, die bei 0° gleich sind, wieder einander gleich werden.

Versuchsverfahren.

Die Messungen wurden mittels ziemlich dickwandiger Dilatometer aus Glas, welche den Druck von höchstens 8 Atm., hervorgebracht durch den gesättigten Wasserdampf und die im Dilatometer eingeschlossene Luft, gut aushielten, angestellt. Diese Dilatometer bestanden aus einem Gefäss von ca. 1 ccm Inhalt, an welches einerseits das doppelt umgebogene Ansatzrohr zur Füllung und andererseits eine Kapillare von möglichst gleichmässigem Lumen angeschmolzen waren. Da die spezifischen Volumina zwischen 0° bis 100° nicht bestimmt werden sollten, so wurde nahe am unteren Ende der Kapillare eine Erweiterung angebracht, die 0·045 ccm fasste, so dass, nachdem im unteren Teile der Kapillare das Volumen der Flüssigkeit bei 0° bestimmt worden war, beim Erwärmen die Flüssigkeit in die Erweiterung trat und erst etwas über 100° im oberen Teile der Kapillare erschien. Dieser obere Teil der Kapillare hatte eine Länge von 25 cm und trug Teilstücke von der Länge 0·6 mm. Die ganze Länge des Dilatometers betrug 40 cm.

Nach der Füllung des Dilatometers, die in üblicher Weise geschah, wurden die beiden Öffnungen desselben verschmolzen. Das nicht geteilte, zur bequemen Füllung dienende Ansatzrohr war sehr englumig ausgezogen, so dass die beim Abbrechen und abermaligen Zuschmelzen eintretende Volumenänderung des Dilatometers nicht mehr als 0·2 Skalenteile betrug. Hierdurch war die Wiederholung der Auswägung nach jedem Versuch überflüssig gemacht.

Bevor die Dilatometer ins Dampfbad gesetzt wurden, musste, damit in der Flüssigkeit während der Beobachtungen keine lufthaltige Dampfblasen entstehen konnten, alle Luft in den oberen Teil des Dilatometers getrieben werden. Zu diesem Zwecke wurde das Dilatometer in ein cylindrisches Rohr, auf dessen Boden sich Brombenzol befand, gehängt und das Brombenzol zum Kochen gebracht (Siedepunkt 156), so dass die Dämpfe desselben langsam längs den Dilatometern in die Höhe stiegen. Hierbei geriet der Dilatometerinhalt ins Kochen. Eine grössere Dampf und Luft enthaltende Blase verbleibt im oberen Teil des Dilatometergefässes und kann leicht, nachdem die Temperatur auf 100° gesunken ist, in den oberen Luftraum geschafft werden.

Es wurde natürlich bei allen Beobachtungen sorgfältig darauf geachtet, dass sich im Dilatometergefäss keine Blasen bilden. Von geringerem Gewicht ist die Bildung von Blasen im Skalenrohr, da das Volumen dieser bestimmt werden kann. Beobachtungen, bei denen letzteres vorkam, wurden nicht unbedingt verworfen, da die durch diesen Umstand bedingte grössere Unsicherheit der Ablesung die Grösse einer anderen, durch jene Manipulation bedingte, nicht erreichte.

Verfährt man, wie oben beschrieben, bei der Befreiung des Dilatometerinhalts von absorbierter Luft, so werden die Wände des Dilatometerrohres mit Flüssigkeit benetzt, infolgedessen wird der Stand der Flüssigkeit in den abermals auf 0° abgekühlten Dilatometern niedriger sein als vor der Erhitzung; ca. 2 Skalenteile der Flüssigkeit bleiben hierbei an den Dilatometerwandungen hängen, wodurch bei nachheriger Erwärmung die Volumeninkremente zu gross ausfallen (s. Korrektionen).

Die so vorbereiteten Dilatometer wurden in ein Dampfbad gesetzt. Dasselbe bestand aus einem breiten schräg gestellten Glasrohr, an welches am oberen Ende eine engere Röhre geschmolzen war, welche mit Kühler, Chlorcalciumrohr, Glasballon, Manometer und Luftpumpe verbunden war. Die schräg gestellte Glasröhre trug am unteren Teil einen senkrecht nach unten in einen Ballon mit Brombenzol führenden Ansatz. Durch die weite untere Öffnung des Bades konnten die Dilatometer und ein Thermometer eingeführt und auf Glasbänken in geeigneter Weise placiert werden. Um Wärmeverluste zu vermindern, war das Dampfbadrohr mit einem Glascylinder umgeben. Schliesslich wurden alle Öffnungen mit Korken geschlossen, verkittet, der ganze Apparat auf den der Dampfspannung des Brombenzols entsprechenden Druck evakuiert und mit dem Sieden des Brombenzols begonnen. Bald stellte sich eine konstante Temperatur ein, die, weil der Apparat nicht vollkommen schloss, innerhalb $^1/_4$ Stunde um $^1/_{10}{}^0$ anstieg. Durch Öffnen eines Hahns konnte Luft in den Apparat gelassen und so die Temperatur beliebig erhöht werden. Bei jeder Temperatur wurden 3 bis 5 Ablesungen an den Dilatometern und dem Thermometer gemacht, deren Mittel zu den Rechnungen benutzt wurde.

Korrektionen und Berechnung.

1. Die Korrektion, welche wegen der durch den Druck im Dilatometer verursachten Ausweitung des Gefässes anzubringen ist. Die Ausweitung des Gefässes durch den von innen nach aussen wirkenden Druck wurde bei 0° am mit Quecksilber gefüllten Dilatometer bestimmt. Für

3 Atmosphären Drucksteigerung betrug die Ausweitung nicht mehr als $^1/_{20}$ Skalenteil, also ca. 0·00001 des Dilatometers. Nimmt man an, dass die Ausweitung des Dilatometers von der Temperatur unabhängig ist, so wären zu den Volumina noch folgende kleine Korrektionen hinzuzufügen:

100°	110°	120°	130°	140°	150°
0	0	1	1	2	2 × 10−5

2. Diejenige Korrektion, deren Betrag am wenigsten sicher ist, ist die wegen der Benetzung der Dilatometerwände. Bei der Entfernung der im Flüssigkeitsinhalt des Dilatometers gelösten Luft durch Erhitzen desselben tritt die Flüssigkeit ins kleine Gefäss und die Kapillare, beim nachherigen Abkühlen auf 0° bleibt dann ein Teil derselben (ca. zwei Skalenteile) an den Wandungen hängen, wodurch das freie Volumen verkleinert wird. Die Gesamtbenetzung wurde bei jedem Versuche bestimmt. Dehnt sich nun die Flüssigkeit von neuem aus, so wird ihr Volumen um soviel geringer sein, als das an den Wänden über dem Flüssigkeitsmeniskus hängende Volumen beträgt. Wir nehmen an, dass $^1/_3$ der jedesmaligen Gesamtbenetzung auf das kleine Gefäss, welches die Volumenvermehrung der Flüssigkeit zwischen 0—100° aufnimmt, entfällt, $^2/_3$ jenes Volumens sich proportional der Länge der geteilten Kapillare auf diese verteilen, und addieren zum jedesmaligen Stande des Flüssigkeitsmeniskus das so geschätzte Volumen der über demselben befindlichen benetzenden Flüssigkeit. Da das Volumen eines Skalenteils 0·0002 des Gesamtvolumens betrug, so dürfte die grösstmöglichste Unsicherheit, die diese Korrektion mit sich bringt, 0·0001 des Volumens nicht übersteigen.

3. Da die Bestimmungen der spezifischen Volumina im geschlossenen Dilatometer ausgeführt wurden, so beziehen sich dieselben nicht auf Punkte einer Isobare, sondern auf verschiedene Isobaren etwas verschiedener Drucke, und zwar wären, um aus den beobachteten spezifischen Volumina solche unter dem Druck einer Atmosphäre zu erhalten, zu den beobachteten Volumina folgende Korrektionen zu addieren:

t	100	110	120	130	140	150
Druck im Dilatometer	3	3·7	4·6	5·8	7·7	10·0 Atm.
Korrektion	15	20	28	38	54	75 × 10−5

Für Lösungen wurde dieselbe Korrektion angebracht, die wahre Korrektion für dieselben konnte durch den Umstand, dass die Kompressibilität der Lösungen geringer ist als die des Wassers, im Mittel um 10 % kleiner ausfallen als beim Wasser; ebensoviel beträgt die Unsicherheit der Druckschätzung im Dilatometer.

4. Jedes Dilatometer wurde nach Hallström[1]) kalibriert, für jedes die Ausdehnung des Glases und die Kapazität der Gefässe in Skalenteilen ermittelt.

Zu den Bestimmungen der Volumina der Natronlauge und Sodalösungen, die zuletzt untersucht wurden, um die Dilatometer zu schonen, wurde ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer benutzt, welches nach einem in der physikalischen Reichsanstalt mit dem Luftthermometer verglichenen korrigiert war. Das andere, dem ersten gleiche Thermometer, welches zu den übrigen Bestimmungen diente, war nicht mit einem Normalinstrument verglichen, doch war der 100° Punkt desselben korrigiert und das Thermometer kalibriert. Ferner stimmten die zu verschiedenen Zeiten mit beiden Thermometern bestimmten spezifischen Volumina des Wassers bis auf 0·0002 überein. Demnach genügt das nicht verglichene Thermometer den hier gestellten Anforderungen.

5. Da ein Skalenteil ca. 0·0002 des Gesamtvolumens betrug und 0·2 eines Teilstriches noch mit Sicherheit geschätzt werden konnten, so ergiebt sich die Empfindlichkeit der Dilatometer zu 0·00004 des Gesamtvolumens. Hierzu kommt noch der Fehler der Temperaturablesung, der 0·02° betragen mag, was 0·00002 des Volumens entspräche. Diese Fehler werden aber leider übertroffen von denen, die durch die nicht leicht zu vermeidende Benetzung der Dilatometerwände bedingt wurden. Dieser Fehler mag hier bis zu 0·0001 steigen. Schliesslich wäre noch die Unsicherheit der Korrektion zu berücksichtigen, die dazu dient, die bei variablen Drucken angestellten Beobachtungen auf den Druck 1 Atm. zu reduzieren. Dieselbe könnte schlimmsten Falls bis 0·0001 des Volumens steigen. Demnach könnten die endgültigen spezifischen Volumina höchstens bis auf 0·0003 fehlerhaft sein, wenn bei jeder Bestimmung Thermometer und Dilatometer gleiche Temperatur angenommen haben.

Volumina des Wassers.

Im folgenden sind die neu bestimmten Volumina des Wassers mit den von Hirn[2]) bestimmten, mit Hilfe seiner Interpolationsformel berechneten, zusammengestellt. Hierauf werden alle Volumina auf den Druck einer Atmosphäre reduziert und die Differenzen zwischen den neu und den von Hirn bestimmten Volumina unter Δ rubriziert.

Die Volumina von Hirn sind durchweg grösser als die neu bestimmten, um 0·0002. Erwägt man die grossen Mittel, die Hirn zu

[1]) Über die Korrektion der Thermometer von Arthur v. Oettingen. Dorpat 1865. [2]) Ann. de chim. et de phys. (4) **10**, 32. 1867.

Gebote standen, so wird man wohl nicht anstehen, den Bestimmungen Hirns den Vorzug zu geben.

	Volumina des Wassers nach Hirn	nach Zepernick	Volumina des Wassers unter dem Druck 1 Atmosph.		
t	bis 10·5 m Quecksilberdruck	bei wechselnden Drucken	nach Hirn	nach Zepernick	$\varDelta$
0	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	—
108·85	1·0502	1·0506	1·0510	1·0508	0·0002
114·19	1·0548	1·0551	1·0556	1·0533	3
119·38	1·0593	1·0597	1·0601	1·0600	1
122·79	1·0634	1·0638	1·0643	1·0641	2
128·83	1·0682	1·0685	1·0691	1·0688	3
133·17	1·0724	1·0727	1·0733	1·0731	2
137·91	1·0773	1·0774	1·0782	1·0780	2
143·15	1·0827	1·0829	1·0837	1·0835	2

Hirn hat zu seinen Bestimmungen leider nicht reines Wasser, sondern solches aus dem Bassin zu Logelbach, welches wenig Kesselstein absetzt, nach vorherigem Aufkochen benutzt. Nimmt man an, dass sich Hirns Wasser betreffs der Wärmeausdehnung wie eine 0·1-prozentige Kochsalzlösung verhält, so wären durch den Salzgehalt Differenzen bis zu 0·00002 bedingt, und zwar müssten bis 130° die Hirnschen Volumina um soviel grösser und über 130° um etwa ebensoviel kleiner als die neu bestimmten sein. Faktisch sind die Differenzen mindestens 10 mal grösser, als dem Salzgehalt entspricht, und weisen keinen Zeichenwechsel auf.

Welche Bestimmungen richtiger sind, Hirns oder die neuen, lässt sich fürs erste mit Sicherheit nicht bestimmen. Es wäre wohl möglich, dass bei Hirns Anordnung das Wasser beständig eine höhere Temperatur als das Thermometer gehabt hat.

Volumina von Salzlösungen.

Die folgende Tabelle enthält die spezifischen Volumina mehrerer Lösungen bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit. Dieselben beziehen sich auf Drucke, die mit der Temperatur sich von 3—10 Atmosphären ändern. Die Korrektion 3 ist an denselben nicht angebracht. Die Konzentration m bedeutet die Anzahl von Gramm der gelösten Substanz in 100 g Wasser, und n giebt die Anzahl von Grammäquivalenten gelöst in 1 kg Wasser. Die spezifischen Volumina wurden bis auf 0·00001 aus den Beobachtungsdaten berechnet; in den Tabellen sind die bis auf die vierte Stelle abgerundeten Werte aufgeführt.

Tabelle I.

NaCl t	m 2·785 / n 0·475	5·620 / 0·955	12·206 / 2·012
0	1·0000	—	—
107·63	1·0503	1·0524	1·0534
113·88	1·0554	1·0573	1.0581
119·66	1·0604	1·0621	1·0631
126·20	1·0661	1·0677	1·0680
132·37	1·0718	1·0731	1·0730

KCl t	m 3·943 / n 0·522	8·055 / 1·050	t	15·761 / 1·993
0	1·0000	—		—
109·74	1·0532	1·0524	108·85	1·0518
115·63	1·0573	1·0568	114·19	1·0558
120·07	1·0611	1·0609	119·38	1·0597
125·42	1·0653	1·0648	122·79	1·0630
130·96	1·0705	1·0695	128·83	1·0670
135·30	1·0742	1·0737	133·17	1·0705
141·18	1·0798	1·0787	137·91	1·0744
			143·15	1·0787

HCl t	m 3·502 / n 0·946	$^1/_2 H_2SO_4$ t	m 2·335 / n 0·474	4·710 / 0·946
0	1·0000	0	1·0000	—
107·18	1·0506	107·18	1·0531	1·0558
116·21	1·0558	116·21	1·0592	1·0601
123·01	1·0617	123·01	1·0657	1·0676
129·18	1·0663	129·18	1·0707	1·0723
135·50	1·0718	135·50	1·0767	1·0781
141·07	1·0771	141·07	1·0819	1·0833

NaOH t	m 1·994 / n 0·500	t	3·980 / 1·000
0	1·0000		—
109·71	1·0529	108·53	1·0529
116·52	1·0588	116·61	1·0590
122·74	1·0632	122·60	1·0636
129·34	1·0689	128·17	1·0678
136·33	1·0752	133·64	1·0723
140·14	1·0785	140·20	1·0777
145·58	1·0835	144·71	1·0814

$^1/_2 Na_2SO_4$ t	m 1·717 / n 0·242	3·462 / 0·487	$^1/_2 Na_2CO_3$ t	m 2·634 / n 0·498	t	5·300 / 1·002
0	1·0000	—	0	1·0000		—
111·67	1·0537	1·0545	107·82	1·0513	110·53	1·0548
116·57	1·0580	1·0586	116·10	1·0579	116·50	1·0596
122·58	1·0633	1·0637	123·53	1·0641	120·97	1·0633

t	$^1/_2\,Na_2SO_4$ (Forts.)		t	$^1/_2\,Na_2CO_3$ (Forts.)		
127·31	1·0676	1·0679	130·53	1·0703	127·72	1·0690
131·52	1·0715	1·0717	137·57	1·0768	133·23	1·0739
136·63	1·0765	1·0764	144·59	1·0837	139·42	1·0796
142·16	1·0821	1·0817			144·70	1·0844

$^1/_2\,CaCl_2$

	m 2·781	t	5·644	t	10·577	t	27·97
t	n 0·500		1·009		1·870		4·731
106·85	1·0485	105·97	1·0477	108·55	1·0512	114·82	1·0530
112·48	1·0539	111·98	1·0523	113·73	1·0535	120·40	1·0567
119·99	1·0594	117·10	1·0564	120·34	1·0584	125·57	1·0595
126·56	1·0652	122·51	1·0607	126·17	1·0628	130·10	1·0623
130·61	1·0690	129·41	1·0667	130·44	1·0662	134·78	1·0653
136·15	1·0742	135·54	1·0721	135·36	1·0701	139·29	1·0682
141·77	1·0797	142·08	1·0777	142·36	1·0759	145·24	1·0722

Die folgende Tabelle enthält für die Temperaturen 110°, 120°, 130° und 140° die spezifischen Volumina der Lösungen, die ihnen unter dem Druck 1 Atm. zukämen. Dieselben sind erhalten durch geradlinige Interpolation aus den Daten der Tabelle I und Anbringung der Korrektion 3.

Tabelle II.

Wasser	Hirn	Zepernik
100°	1·0431	—
110	1·0519	1·0517
120	1·0607	1·0606
130	1·0702	1·0700
140	1·0804	1·0802
150	1·0912	—

$NaCl$

n =	0·475	0·955	2·012
110°	1·0524	1·0544	1·0553
120	1·0610	1·0627	1·0636
130	1·0700	1·0717	1·0714

KCl

n =	0·522	1·050	1·993
110°	1·0536	1·0528	1·0528
120	1·0613	1·0612	1·0605
130	1·0701	1·0690	1·0683
140	1·0792	1·0780	1·0766

HCl

n =	0·946
110°	1·0528
120	1·0598
130	1·0674
140	1·0766

$^1/_2\,H_2SO_4$

	0·474	0·946
110°	1·0556	1·0582
120	1·0636	1·0655
130	1·0719	1·0734
140	1·0814	1·0828

$NaOH$

	0·500	1·000
110°	1·0534	1·0542
120	1·0612	1·0619
130	1·0699	1·0697
140	1·0789	1·0780

$^1/_2\,Na_2SO_4$

n =	0·242	0·487
110°	1·0524	1·0533
120	1·0613	1·0617
130	1·0702	1·0707
140	1·0804	1·0800

$^1/_2\,Na_2CO_3$

	0·498	1·002
110°	1·0532	1·0546
120	1·0613	1·0628
130	1·0702	1·0710
140	1·0797	1·0806

$^{1}/_{2}\,CaCl_2$

	n = 0·500	1·009	1·870	4·731
110°	1·0517	1·0509	1·0510	1·0500
120	1·0597	1·0588	1·0585	1·0568
130	1·0688	1·0676	1·0663	1·0626
140	1·0784	1·0764	1·0744	1·0692

Über die Genauigkeit der Bestimmungen anderer Beobachter bei höheren Temperaturen.

Vergleicht man die von verschiedenen Beobachtern bei 100° bestimmten Volumina von Lösungen, so kommt man zu einem überraschenden Resultat. Bei 100° ist nämlich die Abweichung der Volumina, bestimmt von verschiedenen Beobachtern, sehr viel grösser, als man nach der Empfindlichkeit der benutzten Dilatometer vorauszusetzen veranlasst wäre. In folgender Tabelle sind die von Kremers[1]), Gerlach[2]), Bremers[3]) und Zepernick bestimmten Volumina bei 100° zusammengestellt. Die Volumina Zepernicks sind mit Hilfe der folgenden Interpolationsformeln berechnet.

NaCl

	m = 2·78	5·62	12·21
Kremers	1·0448	1·0460	1·0485
Gerlach	1·0443	1·0454	1·0477
Zepernick	1·0442	1·0468	1·0475

$CaCl_2$

	m = 5·64	10·58	27·97
Kremers	1·0437	1·0439	1·0444
Gerlach	1·0428	1·0429	1·0434
Bremer	1·0458	1·0447	1·0440
Zepernick	1·0446	1·0438	1·0432

KCl

	m = 8·05	15·76
Kremers	1·0436	1·0432
Gerlach	1·0446	1·0452
Zepernick	1·0444	1·0453

Na_2SO_4

	m = 1·72	3·46
Gerlach	1·0440	1·0448
Zepernick	1·0439	1·0454

Na_2CO_3

	m = 2·63	5·30
Gerlach	1·0440	1·0462
Bremer	1·0472	1·0482
Zepernick	1·0458	1·0469

Die Bestimmungen Kremers, Gerlachs und Zepernicks differieren im Mittel um 0·0007. Im allgemeinen nehmen die Bestimmungen von Zepernick, die extrapoliert sind, eine Mittelstellung zwischen den Werten von Kremers und Gerlach ein. Durchweg viel zu gross, um 0·0015 im Vergleich zum Mittel aus den Daten anderer Beobachter, sind die von Bremers ausgefallen.

---

[1]) Pogg. Ann. **100**, 394. 1858.

[2]) Spezifische Gewichte von Salzlösungen. Freiberg 1859.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 423. 1889.

Bedenkt man, dass die Empfindlichkeit der von verschiedenen Beobachtern benutzten Dilatometer 1 Skalenteil gleich 0·0001 des Gesamtvolumens betrug, $^1/_{10}$ Skalenteil aber leicht geschätzt werden konnte, so hatte man Differenzen der Bestimmungen in der fünften Dezimale zu erwarten, dieselben treten aber in Wirklichkeit schon in der dritten auf. Um ca. 7 Skalenteile sind also im Mittel die Dilatometereinstellungen falsch gewesen. Die Dilatometer, mit denen bis heutigen Tags Lösungen von 50°—100° untersucht wurden, sind durchweg viel zu empfindlich gewesen. Anstatt die Empfindlichkeit der Dilatometer unnützerweise so sehr zu vergrössern, wäre es richtiger gewesen Vorkehrungen zu treffen, die es gestatten, die Temperatur lange konstant zu erhalten und dadurch die Möglichkeit geben, Dilatometer und Thermometer auf gleiche Temperatur zu bringen. Bei den Bestimmungen Zepernicks war gerade auf letzteren Umstand besondere Aufmerksamkeit gewandt und das Dampfbad in Anwendung gebracht worden.

Der Parallelismus der thermodynamischen Oberflächen bei höheren Temperaturen.

Um das Gesetz des Parallelismus der thermodynamischen Oberflächen des Lösungsmittels und seiner Lösungen bei höheren Temperaturen zu prüfen, müssten die Bestimmungen, wollte man sich mit einem Fehler in ΔK von 10 Atm. zufrieden geben, bis auf 0·00002 richtig sein. Innerhalb des Temperaturintervalls von 0°—100°, für das die thermodynamische Oberfläche des Wassers gut bekannt ist, besitzen wir nur bis ca. 50° Messungen, die jenen Anforderungen genügen. Über 50° sind keine brauchbaren Bestimmungen für solche Lösungen bekannt, von denen es theoretisch wahrscheinlich wäre, dass sie sich dem Gesetze fügen. Die Bestimmungen von Zepernick aber erstrecken sich auf das Intervall von 110°—150°, innerhalb dessen die thermodynamische Fläche des Wassers uns durch die Messungen von Amagat bei 100° und 198° nur ungefähr bekannt ist. Aus diesen Gründen ist fürs erste von einer näheren Prüfung in dieser Richtung Abstand zu nehmen und die Beschaffung von geeignetem Material abzuwarten.

Eine Folgerung aber, die sich aus dem Parallelismus der thermodynamischen Oberflächen ergiebt, kann noch näher geprüft werden. Wie früher gezeigt, schneiden beim Wasser die Isobaren höheren Druckes die Isobare des Druckes 1 Atm. bei einer Temperatur zwischen 120 bis 130°. Bei derselben Temperatur müssten die Isobaren verschieden konzentrierter Lösungen die Isobare des Lösungsmittels schneiden, wenn

die thermodynamischen Oberflächen der Lösungen der des Lösungsmittels parallel sind.

Behufs Feststellung der Schnittpunkte wurden folgende Interpolationsformeln mit Hilfe der Volumina bei 110°, 120° und 140° berechnet. Setzt man das Volumen des Wassers gleich dem der Lösung, so erhält man die Temperatur des Schnittpunktes beider Isobaren. Für den Fall, dass der Koëffizient des quadratischen Gliedes der Lösung grösser wird als der des Wassers, können die Schnittpunktsabscissen imaginäre Werte erhalten. In solchen Fällen wurden die Koëffizienten der quadratischen Glieder für Wasser und die Lösung einander gleich gesetzt.

Ein Fehler in v von 0·0002 kann, wenn derselbe nur das quadratische Glied beeinflusst, den Schnittpunkt um 10° verschieben, falls derselbe aber ausschliesslich aufs lineare Glied wirkt, so wird der Schnittpunkt um 18° verschoben.

m		Temperatur der Schnittpunkte
NaCl		
2·78	$v = 1·0524 + 0·000840\,(t - 110) + 0·0000020\,(t - 110)^2$	130
5·62	$v = 1·0544 + 0·000795\,(t - 110) + 0·0000035\,(t - 110)^2$	164
12·21	$v = 1·0555 + 0·000802\,(t - 110)$.	137
KCl		
3·94	$v = 1·0536 + 0·000728\,(t - 110) + 0·0000042\,(t - 110)^2$	126
8·05	$v = 1·0528 + 0·000840\,(t - 110)$	127
15·76	$v = 1·0528 + 0·000758\,(t - 110) + 0·0000011\,(t - 110)^2$	121
HCl		
3·50	$v = 1·0528 + 0·000653\,(t - 110) + 0·0000047\,(t - 110)^2$	116
H_2SO_4		
2·33	$v = 1·0556 + 0·000770\,(t - 110) + 0·0000030\,(t - 110)^2$	151
4·71	$v = 1·0582 + 0·000685\,(t - 110) + 0·0000045\,(t - 110)^2$	151
NaOH		
1·99	$v = 1·0534 + 0·000745\,(t - 110) + 0·0000035\,(t - 110)^2$	127
3·98	$v = 1·0542 + 0·000758\,(t - 110) + 0·0000011\,(t - 110)^2$	129
Na_2SO_4		
1·72	$v = 1·0524 + 0·000868\,(t - 110) + 0·0000022\,(t - 110)^2$	144
3·46	$v = 1·0533 + 0·000815\,(t - 110) + 0·0000025\,(t - 110)^2$	138
Na_2CO_3		
2·63	$v = 1·0532 + 0·000773\,(t - 110) + 0·0000036\,(t - 110)^2$	131
5·30	$v = 1·0546 + 0·000797\,(t - 110) + 0·0000023\,(t - 110)^2$	143
$CaCl_2$		
2·78	$v = 1·0523 + 0·000765\,(t - 110) + 0·0000035\,(t - 110)^2$	118
5·64	$v = 1·0509 + 0·000760\,(t - 110) + 0·0000035\,(t - 110)^2$	110
10·58	$v = 1·0510 + 0·000735\,(t - 110) + 0·0000015\,(t - 110)^2$	103
27·97	$v = 1·0500 + 0·000700\,(t - 110) + 0·0000020\,(t - 110)^2$	96
Wasser	$v = 1·0517 + 0·000845\,(t - 110) + 0·0000035\,(t - 110)^2$.	

Mit Ausschluss der Chlorcalciumlösungen ergiebt sich die mittlere Temperatur des Schnittpunktes zu 135°. Dieselbe entfernt sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der erwarteten Temperatur der Schnittpunkte 120—130°. Diese normalen Schnittpunkte sind nur bei den Lösungen nahezu vollständig dissociierter Elektrolyte (siehe die Schnittpunkte der Chlorcalciumlösungen) zu erwarten, weil bei diesen ΔK hauptsächlich durch die elektrische Anziehung der Ionen bedingt wird, letztere ist aber unabhängig von der Temperatur.

Im Januar 1895.

Dissociation und optische Drehung aktiver Salzlösungen.

Von

E. Rimbach.

Durch eine grosse Zahl von Arbeiten[1]) ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass die optische Drehung eines Elektrolyten mit aktivem Ion in sehr verdünnter wässeriger Lösung allein abhängig ist von der Drehung eben dieses Ions, und somit die Drehungsänderung in den verschiedenen Lösungen auch fortschreiten muss proportional dem Anwachsen des elektrolytischen Dissociationsgrades. Es schien nicht ohne Interesse, diesen letzteren einmal auch in Lösungen mittlerer Konzentration zu vergleichen mit dem Dissociationsgrad, wie er sich aus der rein optischen Untersuchung der betreffenden Substanz ergiebt. Kennt man das spezifische Drehungsvermögen des gelösten Salzes, einerseits für unendliche Verdünnung, $[\alpha]_\infty$, andererseits für unendlich grosse Konzentration, d. h. für das Salz im amorphen festen Zustand, $[\alpha]_0$, so findet sich, wenn man die Voraussetzung macht, dass im letzteren Falle keine, im ersteren alle Moleküle in ihre Ionen gespalten sind, der Prozentgehalt n der in einer beliebigen, die Drehung $[\alpha]$ zeigenden Lösung vorhandenen dissociierten Moleküle, also der „optische Dissociationsgrad", nach den Regeln der einfachen Gesellschaftsrechnung aus der Beziehung

$$n = 100 \cdot \frac{[\alpha] - [\alpha]_0}{[\alpha]_\infty - [\alpha]_0} \qquad (1)$$

Schwierigkeiten macht hierbei die Feststellung der erwähnten Grenzwerte. Man kann dieselben der Natur der Sache nach nicht direkt bestimmen, sondern muss sie aus einer die Drehungsänderungen in Lösungen verschiedener Konzentration wiedergebenden, natürlich nur für

---

[1]) Eingehende Zusammenstellung derselben siehe: **Walden**, Diese Zeitschr. 15, 196 (1894).

ein mehr oder weniger beschränktes Intervall gültigen Interpolationsformel durch Extrapolation erschliessen [1]).

Diese Extrapolation wird um so zulässiger erscheinen, je mehr die beobachtete Drehung sich dem Grenzwerte $[\alpha]_0$ nähert, d. h. je konzentrierter die Lösungen hergestellt werden können. In dieser Hinsicht erschien als passendes Material das Rubidiumtartrat, sowohl wegen seiner bedeutenden Löslichkeit (100 Teile Wasser lösen ca. 200 Teile Salz), dann auch weil die Tartrate in Lösungen bekanntlich stark dissociiert sind. Einige mit dieser Substanz ausgeführte entsprechende Versuche gebe ich im folgenden.

Versuchsanordnung.

Die Drehungswinkel wurden bei 20° an einem mit Lippichschem Polarisator versehenen Halbschattenapparat bis auf 0·01° abgelesen und sind Mittel aus je 10—15 Einstellungen. Ebenfalls bei 20° bestimmte man die Dichten vermittelst eines Sprengelschen Pyknometers von 15 cc Inhalt. Alle Wägungen sind auf luftleeren Raum bezogen, die vorkommenden Interpolationsformeln unter Berücksichtigung aller Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Die Fehlerrechnung ergab als maximalen, der Bestimmung von $[\alpha]$ anhaftenden Fehler 0·02—0·08, je nach der Konzentration der Lösungen; innerhalb dieser Grenzen halten sich auch die Abweichungen der von den Interpolationsformeln gelieferten Werte. — Die Leitfähigkeit wurde gemessen bei 20° nach der Wechselstrommethode mit Telephon und Kohlrauschs Widerstandswalze; die Kapazität der zwei benutzten Widerstandsgefässe ermittelte man mit je vier Standardlösungen sehr verschiedener absoluter Leitfähigkeit. Zur Berechnung diente dann von den übrigens gut untereinander stimmenden Werten für die Kapazität derjenige, der mit einer der zu messenden Lösung in der Leitfähigkeit nahekommenden Flüssigkeit erhalten war. Die angegebene molekulare Leitfähigkeit endlich, μ, ist das Produkt aus der ermittelten Leitfähigkeit und der Anzahl der Liter, v, in denen ein Grammäquivalent $= \frac{\text{Mol.}}{2}$ des Tartrats sich gelöst findet.

---

[1]) Hädrich (Diese Zeitschrift **12**, 493. 1893), der auf die oben angeführte Rechnungsart bereits hinwies, dieselbe jedoch nicht zur praktischen Verwendung brachte, schlägt vor, den Wert $[\alpha]_0$ zu bestimmen aus der Drehung einer Lösung, in welcher die elektrolytische Dissociation durch Zusatz eines Überschusses des inaktiven Ions aufgehoben ist. Dieses Verfahren bedarf jedenfalls einer eingehenden Vorprüfung.

Versuchsreihen.

Tabelle 1.

a. Optische Drehung.

Nr. der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung		D_4^{20}	Ablenkung α für $l = 2$ dcm	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]$ ber. nach (2)	Δ
	Rubidiumtartrat p	Wasser q					
1	64·49	35·51	1·7379	52·60	23·47	23·45	— 0·02
2	59·56	40·44	1·6552	45·68	23·17	23·15	— 0·02
3	54·05	45·95	1·5696	38·77	22·85	22·81	— 0·04
4	49·43	50·57	1·4990	33·31	22·47	22·53	+ 0·06
5	40·03	59·97	1·3743	24·11	21·91	21·96	+ 0·05
6	29·84	70·16	1·2583	16·03	21·35	21·33	— 0·02
7	20·26	79·74	1·1635	9·78	20·73	20·75	+ 0·02
8	10·25	89·75	1·0763	4·45	20·15	20·13	— 0·02
				$l = 4$ dcm			
9	5·11	94·89	1·0363	4·23	19·98	19·82	— 0·16
10	1·57	98·43	1·0098	1·24	19·54	19·60	+ 0·06

$$[\alpha]_D^{20} = 25{\cdot}628 - 0{\cdot}06123\, q \qquad (2)$$

und hieraus $[\alpha]_\infty = 19{\cdot}51$ $\qquad [\alpha]_0 = 25{\cdot}63$.

Zur Berechnung der Formel (2) sind nur die Lösungen 1—8 herangezogen worden, da bei grosser Verdünnung die genaue Bestimmung der spezifischen Drehung erschwert ist; die für Lösung 9 und 10 direkt gefundenen Werte zeigen jedoch, dass auch für dies Intervall die Formel den Gang der spezifischen Drehung richtig extrapolieren lässt.

Tabelle 2.

b. Leitfähigkeit.

Nr. der Lösung	p	v	$\mu \cdot 10^7$	$100 \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$	$100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_0}{[\alpha]_\infty - [\alpha]_0}$
6	29·84	0·436	44·93	39·4	69·9
7	20·26	0·677	53·54	46·9	79·8
8	10·25	1·480	63·93	56·0	89·4
9	5·11	2·987	71·24	62·4	95·0
10	1·57	10	83·18	72·9	98·2

Zur Bestimmung des für μ_∞ einzusetzenden Wertes dienten die Lösungen:

$v =$	50	100	200	400
$\mu =$	97·5	101·1	112·8	114·1 (∞)

In den letzten Vertikalspalten finden sich neben der prozentualen elektrolytischen Dissociation die aus der optischen Drehung nach Formel (1) abgeleiteten Werte; man ersieht, dass die letzteren die aus der Leitfähigkeit bestimmten Zahlen bedeutend übersteigen. Man könnte den

Grund hierfür vielleicht suchen in der Unsicherheit der Extrapolation für den Wert $[\alpha]_0$, wenngleich die Arbeiten Landolts an einer Reihe von Beispielen die Zulässigkeit dieser Extrapolation gezeigt haben und im vorliegenden Falle der genau lineare Verlauf der Kurve für die Richtigkeit eine weitere Gewähr giebt. Aber selbst unter der extremen, an sich nicht wahrscheinlichen Annahme, dass von dem höchsten beobachteten Werte (Lösung 1) an die Kurve in dem der Beobachtung unzugänglichen Intervalle parallel der Abscissenaxe verlaufe, also unter Einführung des Wertes der Lösung 1 = 23·47 für $[\alpha]_0$, übersteigen die hiermit berechneten Dissociationsgrade noch immer die aus der Leitfähigkeit erschlossenen.

	$p =$	29·84	20·26	10·25	5·11	1·57
Dissociations-grad	elektrolytisch	39·4	46·9	56·0	62·4	72·9
	optisch	53·5	69·2	83·8	92·4	97·7

Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch auch unter diesen in der absoluten Grösse abweichenden Reihen eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Stellt man die in Spalte 5 und 6 der Tabelle 2 aufgeführten optischen und elektrolytischen Dissociationsgrade graphisch dar als Funktionen des Prozentgehalts p der Lösungen, so erhält man zwei Kurven, deren Anstieg angenähert einander parallel erfolgt. Es ergiebt sich also hieraus, dass auch in diesen Lösungen mittlerer Konzentration die relative Änderung der Drehung fortschreitet proportional der Änderung der elektrolytischen Dissociation.

Man wird den ganzen Vorgang der Drehungsänderung in wässerigen Lösungen aktiver Elektrolyten demnach wohl dahin auffassen müssen, dass bei ganz konzentrierten Lösungen derselben sich zuvörderst ein spezifischer Einfluss des Lösungsmittels geltend macht, analog demjenigen, der erfahrungsgemäss stets auch bei Nichtelektrolyten auftritt, ein Einfluss, der verschiedene Ursachen haben kann. (Hydratbildung, Hydrolyse, Zerfall von Molekülgruppen, Änderung der gegenseitigen Lage der Atome in der drehenden Molekel.) Bei weiterer Verdünnung tritt dann allmählich hinzu der Einfluss der elektrolytischen Dissociation, die endlich bei unendlicher Verdünnung die Drehung ihrem Grenzwerte zuführt, der reinen Drehung des aktiven Ions. Es erklärt sich dann, dass der auf der totalen Drehungsänderung gegründete „optische" Dissociationsgrad, der sich additiv zusammensetzt aus diesen verschiedenen Einflüssen, höher sein muss als der elektrolytische, also auch die nach Formel (1) berechneten Werte überhaupt nicht in direkten Vergleich zu stellen sind mit den Werten aus der Leitfähigkeit.

Bei den obigen Messungen sind in üblicher Weise die Drehungen lediglich für den Strahl D bestimmt. Die Möglichkeit war vorhanden, dass die Rotationsdispersion des Salzes von Bedeutung sei für die Grösse des optischen Dissociationsgrades, und es wurden deshalb die Ablenkungswinkel der Lösungen noch für Strahlen anderer Wellenlängen ermittelt. Hierzu diente die von Landolt[1]) angegebene bequeme Methode der Strahlenfilter.

Es fanden sich folgende Ablenkungen und spezifische Drehungen:

Tabelle 3.

Nr. der Lösung	q	Rot $\lambda = 666$		Grün $\lambda = 533$		Hellblau $\lambda = 489$		Dunkelblau $\lambda = 448$	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
1	35·51	40·48	18·06	65·08	29·03	78·59	35·06	92·86	41·43
2	40·44	35·38	17·94	56·73	28·77	68·41	34·69	80·84	41·00
3	45·95	30·09	17·74	48·22	28·42	58·00	34·18	68·89	40·61
4	50·57	25·81	17·42	41·35	27·90	49·96	33·71	59·24	39·97
5	59·97	18·77	17·06	30·00	27·27	36·31	33·00	42.89	38·99
6	70·16	12·46	16·59	19·94	26·55	23·99	31·95	28·29	37·67
7	79·74	7·70	16·13	12·23	25·95	14·78	31·35	17·42	36·95
8	89·75	3·44	15·60	5·53	25·08	6·70	30·35	7·94	35·99

$$[\alpha]_{\lambda 666} = 19{\cdot}790 - 0{\cdot}04605\, q \tag{3}$$

$$[\alpha]_{D\,\lambda 589.2} = 25{\cdot}628 - 0{\cdot}06123\, q \tag{2}$$

$$[\alpha]_{\lambda 533} = 31{\cdot}648 - 0{\cdot}07247\, q \tag{4}$$

$$[\alpha]_{\lambda 489} = 38{\cdot}114 - 0{\cdot}08616\, q \tag{5}$$

$$[\alpha]_{\lambda 448} = 45{\cdot}187 - 0{\cdot}1035\, q \tag{6}$$

Die Abweichungen der beobachteten spezifischen Drehungen von den nach diesen Interpolationsformeln berechneten übersteigen, mit einer Ausnahme im Dunkelblau, nicht die Hundertstelgrade. Aus den Zahlen ergiebt sich zuvörderst, dass das von Krecke bereits bemerkte, jedoch nur an verdünnteren Salzlösungen beobachtete Verschwinden der bekannten anormalen Dispersion der Weinsäure beim Übergang in die Salzbindung auch in konzentrierten Lösungen statthat; man ersieht ferner aus dem mit abnehmender Wellenlänge stetigen Anwachsen der zweiten Konstanten der Interpolationsformel, dass die Dispersion ihrer absoluten Grösse nach von der Konzentration abhängt und grösser ist für die wasserfreie Substanz als für die unendlich verdünnte Lösung.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2872 (1894).

Berechnet man, um einen Anhalt über den Einfluss dieses Umstandes zu gewinnen, den „optischen Dissociationsgrad" einiger Lösungen für Lichtarten möglichst verschiedener Wellenlänge, so erhält man:

	p =	40·03	29·84	20·26	10·25
n	für rot λ 666	59·2	69·4	79·4	90·9
	„ dunkelblau λ 449	60·0	72·3	79·6	88·9

Aus der geringen Abweichung, die diese Zahlen zeigen, ergiebt sich, dass die Rotationsdispersion für die Diskussion der beregten Frage eine Bedeutung nicht hat und es also gleichgültig ist, welchen Lichtstrahl man für die betreffenden Bestimmungen anwendet.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Über die kapillarelektrischen Erscheinungen.

Von

H. Luggin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhaltsangabe.

§ 1. Wenn man Quecksilber oder Amalgame in wässerigen Lösungen einer kathodischen Polarisation unterwirft (d. h. wenn das Metall dem polarisierenden Strome als Kathode dient), nimmt die Kapillarkonstante bis zu einem gewissen Polarisationswerte zu, es tritt aber wieder eine Abnahme ein, wenn man diesen Wert überschreitet.

In der vorliegenden Abhandlung soll nun zunächst gezeigt werden, dass dieser Abfall der Lippmannschen Kurve durch den Wasserstoffgehalt des Elektrolyten bedingt ist, und dass dieser Abfall ausbleibt, wenn man wasserfreie geschmolzene Salze verwendet.

Die übrigen Versuche beziehen sich auf wässerige Lösungen. Es werden zunächst für eine grössere Zahl von gleichkonzentrierten Elektrolyten die Potentiale bestimmt, bei denen das Maximum der Kapillarkonstante eintritt. Dabei sind alle Potentiale auf eine unveränderliche Elektrode (Quecksilber unter Hg_2SO_4 in Kaliumsulfatlösung) bezogen. Schliesslich werden die Veränderungen studiert, welche die Lippmannschen Kurven dann erleiden, wenn man das Quecksilber des Kapillarelektrometers durch die leichtflüssige Lipowitzsche Legierung ersetzt.

Die gewonnenen Resultate widersprechen der Helmholtzschen Doppelschichtentheorie und scheinen auch mit den übrigen Hypothesen, welche bisher über diesen Gegenstand gemacht wurden, nicht verträglich zu sein. Je nach den Annahmen, welche man über die Natur der galvanischen Polarisationsvorgänge macht, eröffnen sich ganz verschiedene Wege, die zu einer Erklärung der kapillarelektrischen Erscheinungen zu führen vermögen.

Einleitung.

§ 2. Versuche über das Potential fester Metalle bei sehr kurzer Berührungszeit mit Elektrolyten haben mich seinerzeit zu Resultaten

geführt[1]), die sich nach meiner Meinung nicht ungezwungen mit der Helmholtzschen Doppelschichtentheorie der Kapillarerscheinungen vereinen liessen.

Die Potentiale der in den Elektrolyten tauchenden Metalle waren nämlich von Anfang an konstant, selbst wenn nur wenige Hunderttausendstel Sekunden seit der Benetzung verflossen waren. Nach den an Quecksilbertropfelektroden gewonnenen Resultaten hätte man unter solchen Umständen gänzlich verschiedene Potentiale erwarten dürfen[2]). Ich hoffte, dass mir eine Untersuchung der kapillarelektrischen Erscheinungen eine Kontrolle meiner Behauptungen ermöglichen werde.

§ 3. Was die umfangreiche Gesamtlitteratur über kapillarelektrische Erscheinungen anlangt, so scheint mir aus derselben hinsichtlich der Doppelschichtentheorie hervorzugehen:

1. Dass die Doppelschichtentheorie die Erscheinungen unvollkommen erkläre, dass sich aber

2. unter allen der Theorie ungünstigen Thatsachen, welche bisher mitgeteilt wurden, keine einzige befinde, die nicht ebenfalls von Nebenumständen herrühren könnte, welche unabhängig von der Doppelschicht die Spannung der Oberfläche vermindern.

3. Dass die auf andere Methoden der Potentialmessung gegründeten Argumente nicht als gegen die Theorie beweisend angesehen werden könnten, weil diese Methoden selbst erst ihre Richtigkeit zu erweisen hätten. Auf diesen Punkt denke ich am Schlusse der Abhandlung (§ 15) zurückzukommen.

---

[1]) H. Luggin, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **102**, 913. 1893.

[2]) Die von mir verfochtene Anschauung hat Widerspruch gefunden (Ostwald, Diese Zeitschr. **13**, 757. 1894). Der Einwand, dass es wahrscheinlich in atmosphärischer Luft überhaupt keine absolut trockenen Metalloberflächen gebe, war vorauszusehen. Ich habe demgegenüber lediglich den Nachweis versucht, dass Quecksilberoberflächen, die längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, sich bei Benetzung so verhielten wie die vollkommen frischen Oberflächen einer Tropfelektrode, dass nämlich im Gegensatz zu den festen Metallen auch alte Quecksilberoberflächen bei Benetzung stark negativ erscheinen, und dass die beobachteten zeitlichen Potentialveränderungen nicht die Folge einer bei der Benetzung stattfindenden Dehnung der Oberfläche seien.

Die wichtige Frage, ob die grossen zeitlichen Veränderungen des Potentials an den flüssigen Aggregatzustand gebunden seien oder nicht, liesse sich durch einen einfachen Versuch mit grösserer Sicherheit beantworten; man brauchte nur etwa Silberelektroden in eine jener Lösungen fallen zu lassen, in denen Silber eine ganz abnorme Spannung hat, und zuzusehen, ob das Potential des Silbers auch unter diesen Umständen von Anfang an konstant ist.

§ 4. Die Kapillarspannung des Quecksilbers soll nach der Helmholtzschen Theorie[1]) das Resultat der von jeder äusseren Polarisierung unabhängigen Kapillarkräfte und der denselben entgegenwirkenden elektrostatischen Spannungen in der Doppelschicht sein. Denkt man sich ein Stück von 1 cm^2 Inhalt aus der gemeinsamen Berührungsfläche des Quecksilbers mit dem Elektrolyten herausgeschnitten und auf der einen Seite dieses Flächenstückes die Ladung $+\varepsilon$, auf der anderen die Ladung $-\varepsilon$ aufgehäuft, so besteht nach der genannten Theorie die Beziehung

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\varepsilon,$$

welche den Zusammenhang zwischen der Kapillarspannung T, der Potentialdifferenz P und der Ladung ε der Doppelschicht charakterisiert.

Wenn ε gleich Null ist, wenn also Flüssigkeit und Metall gleiches Potential besitzen, hat die Kapillarspannung T ein Maximum[2]).

Als diese Theorie im Jahre 1881 von Helmholtz aufgestellt wurde, vermochte sie das ganze Gebiet der damals bekannten Erscheinungen zu erklären. Die Sache schien ausserdem sehr einfach zu liegen, man

---

[1]) Helmholtz, Gesammelte Abhandl. I, 925.

[2]) Diese Gleichung folgt aus der Grundannahme, dass die kapillarelektrischen Phänomene umkehrbarer Natur seien, sie ist gleichlautend mit einer schon von Lippmann (Ann. chim. phys. (5) 4, 494. 1875) aufgestellten Beziehung. Doch muss die Grösse ε nach Lippmanns von speziellen Hypothesen freier Theorie nicht unbedingt eine Ladung bedeuten, welche in der Oberfläche angesammelt ist. Die Lippmannsche Theorie nimmt nur an, dass eine Gesamtmenge ε des polarisierenden Stromes notwendig sei, wenn die Oberfläche des polarisierten Quecksilbers bei konstant bleibendem Potential P um die Flächeneinheit vergrössert wird.

Man gewinnt den obigen Ausdruck für ε in einfacher Weise, wenn man die Arbeiten des folgenden Kreisprozesses berechnet: 1. Zuerst werde ein Oberflächenstück von 1 cm^2 bei konstantem Potential P durch Dehnung gebildet: dabei muss man, um das Potential konstant zu halten, eine polarisierende Elektrizitätsmenge ε aufwenden. Summe der elektrischen und kapillaren Arbeiten $= P\varepsilon + T$, wo T die zum Potential P gehörige Kapillarspannung bedeutet. 2. Dann werde das so gebildete Flächenstück ohne Dehnung auf das Potential $P + dP$ gebracht, wobei die Elektrizitätsmenge $\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \cdot dP$ der Fläche zuzuführen ist und also die Arbeit $P \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} dP$ geleistet wird. 3. Schliesslich lasse man das Flächenstück wieder bei konstantem Potential $P + dP$ auf den Betrag 0 zusammenschrumpfen, dabei wird eine kapillare Arbeit $T + \frac{\partial T}{\partial P} dP$ gewonnen und dazu noch eine elektrische Arbeit $(P + dP)\left(\varepsilon + \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} dP\right)$. Die Summe aller dieser Arbeiten muss Null sein, was unter Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung direkt zur obigen Gleichung führt.

hatte nach einer von Lippmann[1]) aufgestellten Gesetzmässigkeit Grund zu vermuten, dass die Ladung der Doppelschicht eine für alle Flüssigkeiten gleiche Funktion des Potentials sei. Der Zusammenhang zwischen Kapillarspannung und Potential sollte durch eine Parabel gegeben sein. Daraus liess sich der Schluss ziehen, dass die Ladung der Potentialdifferenz proportional sei[2]). Die Kapazität der Doppelschicht schien also konstant und für alle Elektrolyte dieselbe zu sein.

Die genauen Messungen von Ostwald[3]) und Paschen[4]) dürften zuerst den Nachweis erbracht haben, dass die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Kapillarspannung und Potential darstellen, für verschiedene Lösungen verschieden ausfallen: Die Kapazität der Doppelschicht schien im aufsteigenden (anodischen) Aste der Kurve vom Anion des Elektrolyten, die im absteigenden (kathodischen) Aste der Kurve schien vom Kation beeinflusst zu sein.

Aber auch die Maxima der Kapillarkonstante treten nicht, wie dies die Theorie von Helmholtz fordert, für Flüssigkeiten, zwischen denen nur geringe Potentialunterschiede bestehen, immer beim selben Potentiale auf, d. h. es müssen in manchen Fällen Potentialdifferenzen zwischen Elektrolyt und Quecksilber bestehen, obwohl das letztere im Maximum der Kapillarkonstante ist. Gouy[5]) hat Kalilauge $^1/_{10}$-n. mit sehr geringen Zusätzen verschiedener Salze versetzt und gezeigt, dass die Maxima der Kapillarkonstante um einige Zehntel Volt auseinander liegen können, trotzdem man keinen erheblichen Unterschied im Potential der betreffenden Lösungen annehmen darf. Gleichzeitig erscheinen die Kapillarkonstanten der abnormen Verbindungen *KBr*, *KJ*, *KSCN*, K_2S bei schwächeren polarisierenden Kräften ungewöhnlich nieder, und erst bei sehr starken kathodischen Polarisationen fallen die Kurvenäste mit dem der reinen Kalilauge zusammen. Diese Abnormitäten, welche Gouy als „der Theorie von Helmholtz in ihrer gegenwärtigen Gestalt wenig günstig" bezeichnet, sind nicht die einzigen: aus den Messungen von Paschen geht beispielsweise hervor, dass konzentrierte Säuren zur Polarisation ungewöhnlich grosser elektromotorischer Kräfte bedürfen, die Kurven erscheinen im absteigenden Aste sehr abgeflacht, und wieder ist die Kapillarspannung geringer als bei normalen Lösungen. Derartige

[1]) Ann. de chim. phys. (5) **12** (1877).
[2]) Lippmann, Compt. rend. **95**, 686 (1882).
[3]) Diese Zeitschr. **1**, 589 (1887).
[4]) Wied. Ann. **43**, 476 (1891).
[5]) Compt. rend. **114**, 211 (1892).

Fälle bilden keinen Beweis[1]) gegen die fragliche Theorie, denn man braucht nur anzunehmen, dass die Doppelschichten ganz wie sonst vorhanden seien, dass aber Einflüsse chemischer Natur hinzutreten, welche die Kapillarspannung noch weiter herabdrücken.

Versuche mit geschmolzenen Salzen.

§ 5. So lange ich nur mit wässerigen Lösungen arbeitete, ist es mir nicht gelungen, einen Fall zu finden, in dem die Kapillarspannung unzweifelhaft höher gewesen wäre, als man nach der Theorie erwarten sollte; solches kann aber mit Sicherheit beobachtet werden, wenn man wasserfreie geschmolzene Salze verwendet.

Die Helmholtzsche Theorie gestattet nämlich den Verlauf der Lippmannschen Kurve auch für geschmolzene Salze wenigstens in der Hauptsache im vorhinein anzugeben: Wenn man ein geschmolzenes Metall unter einem derartigen wasserfreien Elektrolyten alle möglichen Polarisationszustände durchlaufen lässt, derart, dass es zuerst positiver ist als der Elektrolyt, schliesslich aber bedeutend negativer, so soll die Kapillarspannung des Metalls infolge der wechselnden elektrostatischen Spannung in der Doppelschicht zuerst zunehmen, bis Elektrolyt und Metall gleiches Potential haben, dann aber soll sie wieder abnehmen. Man wird einen aufsteigenden und absteigenden Ast bekommen wie bei wässerigen Elektrolyten. Da nun weiter das Potential des geschmolzenen Salzes und das seiner wässerigen Lösung nicht wohl voneinander sehr verschieden sein können, so wird man auch beim geschmolzenen Salze das Maximum der Kapillarspannung etwa beim Potential des Bleis oder des Eisens zu erwarten haben. Der Versuch ergiebt ein ganz anderes Resultat.

Ich beschreibe zunächst einen Versuch, bei dem der kathodische Ast der Lippmannschen Kurve vollständig ausblieb, trotzdem mit möglichst starken Kräften polarisiert wurde: bis zu Potentialen, bei denen man eine Lithiumausscheidung anzunehmen hat.

Als Elektrolyt des Kapillarelektrometers wurde ein Gemisch molekularer Mengen von $LiBr$ und KBr verwendet, da dieses Gemisch viel leichter schmilzt als die reinen Salze; weil aber der Schmelzpunkt des Gemisches noch immer sehr hoch über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegt, wurde statt des Quecksilbers Blei als elektrometrische Substanz verwendet. Es ist ja nach der Doppelschichtentheorie ganz gleichgültig, welches flüssige Metall man in das Kapillarelektrometer einfüllt.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 942; V. Rothmund, Diese Zeitschr. **15**, 1 (1894).

Das Elektrometer bestand aus einem einfachen U-Rohr mit ungleichen Schenkeln, der eine 6·5 cm lang und im Lichten 7·2 mm weit, der andere nicht ganz 2 cm lang mit 1·8 mm innerem Durchmesser. Dieses U-Rohr wurde in eine etwas längere Eprouvette eingesetzt, die von einem nach unten geschlossenen Mantel aus Eisenblech mit zwei schlitzförmigen Fenstern umgeben war. Wenn man auch die Temperatur der dunkeln Rotglut nicht überschreiten will, so sind doch U-Rohr sowohl wie Elektrometerbecher für solche Versuche aus bestem Hartglas herzustellen. Im übrigen war alles so kompendiös als möglich gebaut, damit der untere Teil des Apparates in einer Bunsenflamme Platz finden konnte. Der Apparat wurde nach dem Einfüllen des Salzpulvers in die Flamme gestellt und das Salz zum Schmelzen gebracht; hernach wurde so lange Blei in kleinen Stückchen in den weiten Schenkel geworfen, bis das Metall aus dem engen Schenkel ausfloss, so dass sich eine frische Kuppe bildete, die ziemlich dicht unter die Mündung dieses Schenkels zu stehen kam. Beim Einfüllen des Bleis wurde das U-Rohr im Becher des Elektrometers etwas gehoben, so dass die Oberfläche der Salzschicht im weiten Schenkel des Rohres beim Versuche ungefähr ebenso hoch zu zu stehen kam, als sie im äusseren Gefässe stand.

Nun wurde ein Graphitstift als Stromzuleitung in das Blei des weiten Schenkels eingeführt, ein Platindraht, der in die Salzmasse des Bechers tauchte, bildete die andere Zuleitung. Diese beiden Zuleitungen konnten mit beliebigen Punkten eines Gefälldrahtes verbunden werden, derselbe schloss den Strom von zwei Akkumulatoren, so dass man der Kuppe jede beliebige Polarisation zu erteilen vermochte. Der Graphitstift war mit dem einen zur Erde abgeleiteten Quadrantenpaar eines Thomsonschen Quadrantenelektrometers verbunden; vom anderen Quadrantenpaare führte eine isolierte Zuleitung zu einem oberflächlich mit Blei legierten Silberdrahte, der in das Salz des Elektrometerbechers tauchte. Die Elektrometerangaben bezogen sich also auf eine Elektrode, die das Potential des Bleis besass. (Das eines Eisendrahtes erwies sich im Salzflusse um 0·13 Volt negativer als das dieser Vergleichselektroden.) Ich schliesse aus der Stärke der mit einem Galvanometer gemessenen Ströme, dass bei den stärksten polarisierenden Kräften bereits eine Lithiumabscheidung erfolgte, denn die Stromintensitäten waren dann wohl 10000 mal grösser, als sie gewesen wären, wenn man im Elektrometer statt des Bleies Quecksilber und statt der Salze verdünnte Schwefelsäure gehabt hätte, und wenn man die Kuppe unter solchen Umständen auf das Maximum der Kapillarspannung polarisiert hätte. Die Elektrometerangaben sind bei bedeutenderen polarisierenden Strömen

nicht mehr zuverlässig, weil ja das Instrument nicht nur die Summe der beiden Potentialsprünge an den Elektroden, sondern auch noch den allfälligen Potentialfall im Elektrolyten selbst misst.

Wurden die polarisierenden Ströme unterbrochen, so ging die Polarisation der Bleikuppe rasch zurück, und man konnte ein paar Stunden nach der Unterbrechung äusserstenfalls noch Potentiale von — 0·86 Volt unter dem der Bleielektrode beobachten. Bei umgekehrter Stromesrichtung vermochten selbst die stärksten elektromotorischen Kräfte kaum dem Blei eine noch nach der Stromunterbrechung anhaltende anodische Polarisierung von merklicher Grösse zu erteilen.

Die Verschiebungen, welche der Meniskus beim Polarisieren erfuhr, wurden mit einem Schraubenmikroskop gemessen. Die Kuppe war im Anfang blank, später bedeckte sie sich mit einem schwarzen pulverförmigen Körper, der sich besonders bei den ersten Versuchen nach der Füllung des Instrumentes zeigte, und zwar dann am auffallendsten, wenn die stärksten kathodisch polarisierenden Kräfte auf die Kuppe einwirkten. Das Vorhandensein dieses Pulvers scheint gar keinen Einfluss auf die Kapillarspannung zu haben, die Kuppe zeigte sich unter normalen Umständen vollkommen beweglich, hatte keinerlei Neigung an den Rohrwandungen zu haften und musste nur dann erneuert werden, wenn die stärksten Polarisierungen durch einige Zeit eingewirkt hatten.

Die Versuche ergaben nun folgendes: Wenn man vom natürlichen Potential des Bleis ausgehend die Kuppe allmählich immer stärker polarisiert, so steigt die Kapillarspannung anfangs rascher, dann immer langsamer; zu gleicher Zeit entstehen auf der Oberfläche kleine Gasbläschen, die sich, wenn sie stören, mit einem Glasfaden aus Hartglas entfernen lassen. Kurz nach der Füllung des Elektrometers konnte noch bei einer Elektrometerangabe — 1·2 Volt ein sehr flaches Maximum der Kapillarspannung beobachtet werden — aber nur im Anfang: denn dieses Maximum rückt zu immer negativeren Potentialen hinaus, und schliesslich giebt es überhaupt keinen kathodischen Abfall mehr. Die Kapillarspannung nimmt dann vom Potential des Bleis angefangen fortwährend, aber immer langsamer zu und wird schliesslich konstant.

Man kann die Gesamtveränderung der Kapillarspannung beim Polarisieren bis auf den Maximalwert oder umgekehrt beim Depolarisieren bis auf das Potential des Bleis zu etwa 1·6 mg/mm angeben, wobei das spezifische Gewicht des geschmolzenen Bleis zu 10·6 angenommen wurde und das der Salze zu 2·73, ein Wert, der etwa der erstarrten Salzmasse zukommen möchte. Ich halte das Maximum, welches im Anfange des Versuches wahrgenom-

men wurde, für eine Wirkung der letzten Spuren von Wasser im Schmelzflusse des hygroskopischen Salzgemisches; thatsächlich hörte später die Blasenbildung selbst bei den stärksten kathodischen Polarisationen fast völlig auf. Die Kapillarspannung im Maximum ergab sich zu 34·7 mg/mm, dies ist nur das Resultat einer ganz rohen Schätzung; ich liess nämlich eine sehr bedeutende polarisierende Kraft einwirken, während der Inhalt des Elektrometers erstarrte, und bestimmte erst an der erstarrten Masse jene Niveaudifferenzen, welche man eigentlich an der flüssigen hätte ermitteln sollen.

Es sei noch ein analoger Versuch mit einem Salzflusse erwähnt, der äquivalente Mengen der Salze *NaCl* und *LiCl* enthielt; der Schmelzpunkt dieses Gemisches liegt bereits so hoch, dass ich mich genötigt sah, einen kleinen offenen Porzellantiegel als Elektrometerbecher zu verwenden. Der weite Schenkel des U-Rohres, welches wieder aus Hartglas verfertigt war, musste die Form eines Napfes annehmen, der enge Schenkel bestand aus einer unter etwa 45^0 aufsteigenden Kapillare, die vom Boden des Napfes ausging. Da das Mikroskop natürlich nicht über die Flamme gebracht werden durfte, wurde ein Kundtscher Platinspiegel oberhalb des Tiegels angebracht, der das Bild der Kuppe horizontal ins Mikroskop warf. So weit ich bei den trotz einer nur vierfachen Vergrösserung noch undeutlichen Bildern beobachten konnte, waren die Verhältnisse von den an wasserfreien Bromiden beobachteten nicht wesentlich verschieden.

§ 6. Um die Lippmannsche Kurve für alle Potentiale kennen zu lernen, welche positiver sind als das Zinkpotential, wurden Versuche mit Zinkchlorid und Quecksilber angestellt. Da Zinkchlorid eine äusserst hygroskopische Substanz ist, welche durch Wasserdampf zersetzt wird, kann man nicht wie bei den Alkalibromiden in offenen Gefässen arbeiten. Die Eprouvette, welche den Elektrometerbecher bildete, musste erheblich länger sein als bei jenen Versuchen, auch musste sie im oberen Teile einen Asbestschirm bekommen, damit der Verschlusskork, welcher die Feuchtigkeit abhalten sollte, nicht von der Hitze angegriffen werde. Das U-Rohr behielt seine frühere Form, nur gab ich dem weiteren Schenkel einen grösseren Durchmesser und grössere Länge.

Durch den Verschlusskork gingen zwei Zuleitungen von Platindraht, die bis an das blanke Ende von Glaskapillaren umgeben waren. Der eine der beiden Drähte führte in das Quecksilber im weiten Schenkel des U-Rohres, der andere reichte bis an den Boden der Eprouvette, der mit Zinkamalgam bedeckt war. Nach aussen führten die Drähte

zu den Quadrantenpaaren des Thomsonschen Elektrometers. Die Angaben dieses Instrumentes beziehen sich also diesmal auf das Potential des Zinks, da die Amalgamelektrode als vollkommen unpolarisierbar angesehen werden kann. Indem man die Drähte mit verschiedenen Punkten eines Gefällsdrahtes verband, konnte die Kuppe des Kapillarelektrometers beliebig polarisiert werden.

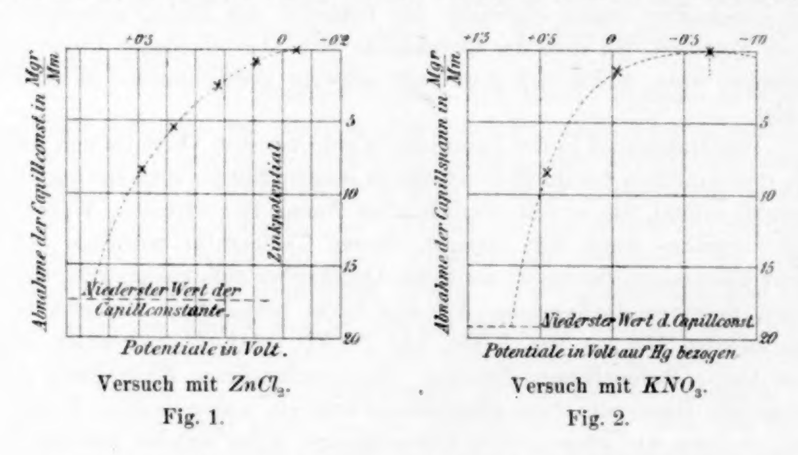
Die natürlichen Grenzen für die gegenelektromotorischen Kräfte am Quecksilber waren einerseits das Potential des Zinks, andererseits jenes Potential, bei dem das Quecksilber vom abgeschiedenen Chlor angegriffen wird, wobei sich eine sehr schwere gelblichbraune Schmelze bildet.

Das Zinkchlorid in der Eprouvette wurde vor dem Versuche und noch vor dem Einfüllen des Quecksilbers durch längere Zeit bis etwa zur dunkeln Rotglut erhitzt, um, soweit möglich, alles Wasser zu vertreiben. Während des Versuches stand der Apparat, dessen Temperatur natürlich 360° nicht übersteigen durfte, da sonst das Quecksilber zum Sieden gekommen wäre, in einem Becherglase, das das leicht schmelzbare Gemisch von äquivalenten Mengen von KNO_3 und $NaNO_3$ enthielt und unter dem eine kleine Bunsenflamme brannte. Das geschmolzene Zinkchlorid, das schon von Hause aus etwas Oxydchlorid enthielt, war eine ölige Flüssigkeit — etwa wie konzentrierte Schwefelsäure, unter welcher das Quecksilber eine blanke und genügend bewegliche Kuppe bildete.

Auch bei diesem Elektrolyten kann man nicht von einem absteigenden Kurvenaste sprechen. Indem man das Potential der Quecksilberkuppe mehr und mehr dem Potential des Zinkamalgams gleich macht, steigt die Kapillarspannung fortwährend und scheint in der Nähe dieses Potentials ziemlich unvermittelt konstant zu werden. Wenn man nun die äussere polarisierende Kraft noch grösser wählt, so dürfte nur mehr das Potentialgefälle innerhalb des Elektrolyten wachsen. Die äusseren Kräfte wurden schliesslich so weit gesteigert, dass das Potential der Quecksilberelektrode — 1·4 Volt unter das der Zinkamalgamelektrode sank; dabei zeigte sich nun allerdings ein ganz geringfügiges und unregelmässiges Ansteigen des Meniskus im Kapillarrohr, es muss aber darauf hingewiesen werden, dass gleichzeitig eine Abscheidung von Gasblasen stattfand, welche jedenfalls mit einer Elektrolyse der letzten Spuren von Wasser zusammenhing — keinesfalls darf diese untergeordnete Erscheinung als eine Bestätigung der Helmholtzschen Theorie angesehen werden.

Die Punkte des Diagramms (Fig. 1), welches uns den Zusammenhang von Polarisation und Kapillarspannung für die besprochene

Kombination von $ZnCl_2$ und Hg beiläufig kennen lehrt, wurden durch Vereinigung einer aufsteigenden und einer absteigenden Beobachtungsreihe gewonnen. Dem Resultat kommt nur ein qualitativer Wert zu, als spezifische Gewichte wurden darum bei Berechnung der Kapillarkonstanten einfach die spezifischen Gewichte der Substanzen bei 0 Grad gewählt, 2·75 für das Salz und 13·6 für das Quecksilber, ebenso ist die Ausdehnung der Kapillare durch die Erwärmung nicht berücksichtigt.



Versuch mit $ZnCl_2$.
Fig. 1.

Versuch mit KNO_3.
Fig. 2.

Um einen Anhaltspunkt über den Absolutwert der Kapillarkonstante zu gewinnen, liess ich das Zinkchlorid erstarren, während gleichzeitig eine äussere polarisierende Kraft einwirkte, die hinreichend war, die Kapillarspannung am höchsten Werte zu erhalten. Aus den Abmessungen an der erstarrten Salzmasse würde sich eine Kapillarspannung von 37·1 mg/mm ergeben.

§ 7. Schliesslich wurden noch Versuche mit dem leicht schmelzbaren Gemische äquivalenter Mengen von KNO_3 und $NaNO_3$ angestellt, bei denen das U-Rohr wieder mit Quecksilber gefüllt war. Das Verfahren war ähnlich wie beim vorhergehenden Versuche, nur konnten die Vorsichtsmassregeln wegen des Zutrittes der atmosphärischen Feuchtigkeit unterbleiben. Diesmal wurden die Potentiale auf reines Quecksilber, das sich am Boden der Eprouvette befand, bezogen; ein Platindraht, der in das Salzgemisch tauchte, bildete die Zuleitung des polarisierenden Stromes, der durch die Kuppe abfloss. Man kann mit diesem Salzgemische so bequem arbeiten, dass genauere Messungen auf keine bedeutenden Schwierigkeiten stossen dürften, die hier mitgeteilten Resultate haben nur qualitativen Wert.

Wie man aus der Kurve Fig. 2 sieht, hat man es mit einem wirklichen Maximum der Kapillarenkonstante zu thun, welches 0·69 Volt unter dem natürlichen Potential des Quecksilbers liegt. Der Abfall der Kurve hinter dem Maximum scheint durch die Bildung von Nitrit verursacht zu sein. Das gebildete Salz bildet eine trübe bräunliche Schicht von jedenfalls höherem Schmelzpunkte, die Kuppe wird infolgedessen steif; ich konnte demnach den übrigens nicht sehr bedeutenden Abfall der Kurve hinter dem Maximum nicht messen. Interessant ist die bedeutende Änderung der Kapillarkonstante im aufsteigenden Kurvenaste. Die Quecksilberkuppe blieb blank und beweglich, wenn auch die anodischen Polarisationen so weit getrieben wurden, dass lebhafte Sauerstoffentwickelung auftrat. Das Gas entwich als eine feine Nebelsäule vom höchsten Teile der Kuppe. In wässerigen Lösungen pflegen schon bei geringen anodischen Polarisationen, durch welche das Potential des Quecksilbers über den natürlichen Wert erhöht wird, Oxyde gebildet zu werden, welche die Kuppe mit einer steifen Haut überziehen[1]). Aus der Messung an der erstarrten Substanz wäre auf einen maximalen Wert der Kapillarspannung von 32·0 mg/mm zu schliessen. Die Dichte des Quecksilbers wurde dabei wieder zu 13·6, die des Salzflusses zu 2·16 angenommen.

Verhalten des *Hg* in wässerigen Lösungen.

§ 8. Die folgenden Beobachtungen, welche sich auf wässerige Lösungen beziehen, behandeln im wesentlichen nur die Frage nach dem Potential, bei dem das Maximum der Kapillarkonstante eintritt.

Die Forderung der Helmholtzschen Theorie, dass alle Flüssigkeiten das Maximum der Kapillarkonstante nahezu beim selben Potential haben sollten, wird nicht immer erfüllt. Wie schon unter § 4 hervorgehoben wurde, hat Gouy[2]) an einer Reihe von Flüssigkeiten, zwischen denen nur verschwindend kleine Kontaktpotentiale zu erwarten sind, bedeutende Unterschiede im fraglichen Potential gefunden. Diese Unterschiede nehmen, wie Gouy bemerkt, zu, wenn die „Tendenz zur elektrolytischen Zersetzung grösser wird" (in der Reihenfolge KCl, KBr, $KSCN$, KJ, K_2S). Ostwald[3]) hat bemerkt, dass die Aus-

[1]) In Lösungen von KCN, $Na_2S_2O_3$ kann man aber recht weit über das natürliche Potential hinaus anodisch polarisieren. Beim unterschwefligsauren Natron konnte ich den steil ansteigenden anodischen Ast so weit verfolgen, bis die Kapillarspannung etwa um 13 $\frac{mg}{mm}$ unter der war, welche dem Quecksilber in seiner Lösung bei seinem natürlichen Potential eigen ist.

[2]) loc. cit. [3]) Lehrbuch der allgem. Chemie I, 942.

nahmen gerade an solchen Körpern beobachtet werden, in denen ruhendes Quecksilber ein abnorm niedriges Potential aufweist, und dass diese Abweichungen um so grösser werden, je grösser die Abnormität des natürlichen Potentials ist. Die folgende Zusammenstellung zeigt, dass weder die eine noch die andere Regel allgemein gilt, und dass es auch Flüssigkeiten giebt, in denen das Maximum der Kapillarkonstante bei einem höheren Potential beobachtet wird als bei normalen Elektrolyten, so dass sie im entgegengesetzten Sinne vom Normalen abweichen, wie die von Gouy studierten Körper.

Es wurden, wenn nicht ausdrücklich anderes bemerkt wird, 0·1-normale Flüssigkeiten untersucht. Die Potentiale sind auf mit Oxydulsulfat bedecktes Quecksilber bezogen, das sich unter 0·1-normaler Kaliumsulfatlösung ($^1/_2$ K_2SO_4 in 10 Liter) befand. Das im übrigen isolierte Gefäss mit dieser Vergleichselektrode war durch einen Fadenheber (einen dünnen Bindfaden von etwa 30 cm Länge, der in einem ┌──┐-förmigen Rohre lag), mit der zu untersuchenden Lösung verbunden. Letztere befand sich in einem Becherglase von etwa 140 ccm Inhalt, darein war das Elektrometer eingetaucht: ein einfaches U-Rohr mit ungleichen Schenkeln, einem engen von 2 mm Durchmesser und etwa 2 cm Länge und einem verhältnismässig sehr weiten und etwa 7 cm langen Schenkel mit angeschmolzenem Glasstiele.

Dieses U-Rohr wurde vor dem Versuche mit Quecksilber beschickt und dann so weit in die Flüssigkeit des Becherglases getaucht, dass das obere Ende des längeren Schenkels unbenetzt blieb. In den weiten Schenkel ragt ein zur Erde abgeleiteter Platindraht. Im Becherglase befand sich des weiteren noch ein mit Quecksilber gefüllter Napf; indem man das Quecksilber dieses Napfes und den eben erwähnten Platindraht mit verschiedenen Punkten eines Gefällsdrahtes verband, konnte der Quecksilberkuppe jede beliebige Polarisation erteilt werden. Ein Thomsonsches Quadrantenelektrometer, das vor und nach jedem Versuche geaicht wurde, mass die Potentialdifferenzen zwischen der Vergleichselektrode und dem Quecksilber des Kapillarelektrometers.

Die Bewegungen der Kuppe im engen Schenkel wurden mit einem Mikroskop von etwa 20facher Vergrösserung durch ein planes Fenster (eine auf das Becherglas aufgekittete plancylindrische Linse) hindurch beobachtet. Es war vorteilhaft, die Kuppe ganz schwarz auf hellem Grunde erscheinen zu lassen, es liessen sich so die kleinsten Verschiebungen gegen das Fadenkreuz leicht wahrnehmen. Wenn es gilt, zu entscheiden, ob die Kapillarkonstante bei zwei wenig verschiedenen Potentialen dieselbe ist oder nicht, ist es besser, den Wechsel der

Potentiale nicht allmählich durch Verschieben, sondern rasch durch Umwerfen einer Wippe vorzunehmen, wobei der polarisierende Strom aber nicht unterbrochen werden darf.

Die Elektrometer dieser von Paschen bei seinen Untersuchungen vielfach benutzten U-Form gestatten es unter recht günstigen Versuchsbedingungen zu arbeiten. Wenn man die Kuppe in einem solchen Gefässe bis fast an das Ende des Rohres bringt oder auch wohl den Meniskus über den Rand hervorragen lässt, findet der Strom beim Übergang von der Flüssigkeit des Elektrometerbechers zur Kuppe einen verhältnismässig geringen Widerstand, und ferner ist der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten sehr erleichtert. Die sonst gerne benutzten Kapillarelektrometer, bei welchen die Kuppe auf eine vom Rohrende ziemlich entfernte Marke eingestellt wird, werden für schlechter leitende Lösungen unbrauchbar, da der polarisierende Strom ein merkbares Potentialgefälle innerhalb des Elektrolyten erzeugt. Das Quadrantenelektrometer, welches die Potentialdifferenzen zwischen der Bezugselektrode und der Kuppe misst, giebt in solchen Fällen nicht mehr die reinen Polarisationswerte. Bei der oben beschriebenen Anordnung erreicht dieser Fehler selbst für so schlecht leitende Flüssigkeiten wie 0·1-normales Ammoniak nicht den Betrag von 0·001 Volt.[1]) Anders

[1]) Selbst bei besser leitenden Substanzen spielt das Potentialgefälle eine bedeutende Rolle, wenn aus irgend einem Grunde erhebliche Elektrizitätsmengen nötig sind, um die Kuppe von einem Polarisationszustande auf einen andern zu bringen. Quecksilberoberflächen, die etwa unter Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natrium durch den polarisierenden Strom mit einer Doppelsalzschicht bedeckt wurden, werden trotz ihrer vollkommenen Beweglichkeit nur allmählich durch äussere elektromotorische Kräfte auf eine höhere Kapillarspannung zu bringen sein. Ähnliches gilt von einem Experimente, das Herr G. Mayer (Wied. Ann. **45**, 508 (1892)) gegen die Doppelschichtentheorie zu verwerten suchte. Wenn man nämlich Quecksilber, das eine bedeutende Kaliumpolarisation erfahren hat, zu depolarisieren sucht, so nimmt die Kapillarspannung nicht ohne weiteres den Endwert an, sie steigt anfangs sehr bedeutend, um dann wieder erheblich zu sinken.

Es wäre nicht einmal richtig, immer von einem bestimmten Potential der ganzen Quecksilberkuppe zu sprechen; wenn der Elektrolyt beispielsweise freies Halogen enthält, wird man oft an der Form des Meniskus erkennen, dass die Kapillarkonstante im obersten Teile grösser ist als an der Basis, welche noch nicht im selben Masse polarisiert ist. Oft wird es durch die Bewegung des Elektrolyten kund, dass die Quecksilberoberfläche nicht in allen Teilen dieselbe Spannung hat und sich darum in manchen Teilen dehnt, in anderen kontrahiert. Wenn man beispielsweise Kaliumsulfidlösung als Elektrolyten verwendet und dafür sorgt, dass Flocken von Sulfid über der Kuppe lagern, so werden dieselben in heftige und sehr regelmässige Wirbelbewegungen geraten, sowie man die Kuppe über das Maximum der Kapillarkonstante hinaus kathodisch polarisiert. Es sei hier ein

verhält es sich mit der Frage, ob die Flüssigkeit, für welche man das Maximum der Kapillarkonstante bestimmt, wirklich die Flüssigkeit des Becherglases ist, ob nicht dicht an der Oberfläche des Quecksilbers eine Flüssigkeit von ganz anderer chemischer Beschaffenheit lagert als in der weiteren Umgebung. Vermag man doch beispielsweise selbst eine aus dem Rohr hervorragende Kuppe in Lösungen, welche Chlor, Brom, Jod oder Quecksilbersalz enthalten, auf das Maximum der Kapillarkonstante zu polarisieren. Die ungleichmässige Verteilung der Flüssigkeit und infolge derselben die hohe Kapillarkonstante können selbst nach Unterbrechung des Stromes noch fortbestehen; man braucht dann die Kuppe nur mit einem Glasfaden zu berühren und so eine Spur von der ursprünglichen Lösung auf die Quecksilberoberfläche zu bringen, um den labilen Gleichgewichtszustand zu zerstören.

Die Maxima der Kapillarkonstante waren in den meisten Fällen etwa 0·05 Volt breit, in anderen Fällen, beispielsweise bei Jodverbindungen, ist der Spielraum, innerhalb dessen keine Änderung der Kapillarkonstante wahrzunehmen ist, viel geringer, gerade bei wenig dissociierten Substanzen kann er erheblich grösser ausfallen. Es wurde nur mit Kuppen beobachtet, die unter der Flüssigkeit gebildet wurden, die also noch keinerlei Einwirkung der Atmosphäre erfahren hatten, dennoch wurde für ein und denselben Elektrolyten das Maximum oft bei so verschiedenen Potentialen gefunden, dass die Unsicherheit der Bestimmungen nicht als Ursache der Abweichungen angenommen werden kann. Um mich von solchen Zufälligkeiten mehr zu befreien, wurden gewöhnlich zwei Bestimmungen, bei denen ich von recht verschiedenen Zuständen der Quecksilberoberfläche ausging, zu einer Beobachtung vereinigt. Das eine Mal wurde eine Quecksilberoberfläche verwendet, die nach ihrer Bildung etwa eine halbe Stunde unpolarisiert sich selbst überlassen blieb, das andere Mal wurde dieselbe Kuppe zur Bestimmung herangezogen, aber nachdem sie durch längere Zeit noch stärker als bis auf das Maximum kathodisch polarisiert worden. Die in Klammern gesetzten Werte sind keine derartigen Mittelwerte, sie wurden bei früherer Gelegenheit gewonnen.

---

sehr auffallender Effekt von Potentialunterschieden in der Oberfläche des Quecksilbers erwähnt. Man kann einer Quecksilberkuppe unter einem Alkali oder unter einem Alkalisalze sehr niedere Werte der Kapillarspannung erteilen, die Folge davon ist, dass die Quecksilberoberfläche und mit ihr der anhaftende Elektrolyt beständig die Rohrwandungen hinabwandern. Der Elektrolyt wird in den weiten Schenkel des Elektrometers hinübergezogen und zwar mit solcher Geschwindigkeit, dass man in kurzer Zeit ein paar Kubikcentimeter der Flüssigkeit ansammeln kann.

Der Einfluss geringer Konzentrationsschwankungen auf die Lage des Maximums ist nicht sehr gross, darum schien es hinreichend, die festen Substanzen in trockenem Zustande in äquivalenten Mengen auszuwägen, die flüssigen Säuren und Alkalien wurden durch Titration (mit Lackmus als Indikator) auf gleichen Gehalt gebracht. Dabei musste für Phosphorsäure ein indirektes Verfahren eingeschlagen werden, bei Kieselfluorwasserstoffsäure musste berücksichtigt werden, dass ein Molekül der Säure sechs Moleküle Kalilauge bindet. Die Amine habe ich aus den Chlorhydraten durch Destillation mit Ätzkalk gewonnen, die Jodwasserstoffsäure wurde unmittelbar vor der Verwendung einer Destillation unterworfen. Ich verdanke diese Substanzen, wie auch die meisten anderen, welche zur Untersuchung gelangten, der grossen Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Skraup.

Zunächst gebe ich die Potentialwerte des Maximums der Kapillarkonstante für einige Basen nebst den Abweichungen dieser Potentiale vom gemeinsamen Mittelwerte 0.859 Volt.

Den Werten für die Basen folgen einige für Sauerstoffsäuren und deren Salze mit den Abweichungen vom Mittelwerte 0·882 Volt.

Substanz	In 10 Litern gelöste Menge	Potential des Maximums in Volt	Differenz
Kalilauge	KOH	— 0·867	— 0·008
Baryumhydroxyd	$\frac{1}{2} Ba(OH)_2$	— 0·841	+ 0·018
Ammoniak	NH_3	— 0·915	— 0·056
Methylamin	$NH_2.CH_3$	— 0·835	+ 0·024
Dimethylamin	$NH(CH_3)_2$	— 0·845	+ 0·014
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	— 0·849	+ 0·010
Mittelwert		— 0·859	
Schwefelsäure	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	— 0·858	+ 0·024
Kaliumsulfat	$\frac{1}{2} K_2SO_4$	— 0·850	+ 0·032
Unterschwefligs. Natron	$\frac{1}{2} Na_2S_2O_3$	— 0·904	— 0·022
Salpetersäure	HNO_3	— 0·922	— 0·040
Kaliumnitrat	KNO_3	— 0·889	— 0·007
Kaliumnitrit	KNO_2	—[0·891]	— 0·009
Phosphorsäure	$\frac{1}{3} H_3PO_4$	— 0·849	+ 0·033
Dinatriumphosphat	$\frac{1}{3} Na_2HPO_4$	— 0·893	— 0·011
Mittelwert		— 0·882	

Die nachfolgende Zusammenstellung der Halogenverbindungen zeigt, wie dies schon aus den Gouyschen Versuchen hervorgeht, dass das Potential des Maximums der Kapillarkonstante für die Bromide niedriger liegt als für die Chloride und für die Jodide noch niedriger als für die Bromide. Ein gleiches gilt für die betreffenden Säuren. Beim Kaliumjodat wurden zwei verschiedene Maxima gefunden, von denen das eine der

noch unzerlegten Verbindung, das zweite aber dem durch Reduktion gewonnenen Jodide entsprechen dürfte.

Auch ein Zusatz von Jod zu Schwefelsäure oder Kaliumsulfat hat eine Verschiebung des Maximums zur Folge, wahrscheinlich war die Kuppe auch in diesen Fällen nicht mit Jodlösung, sondern mit Jodid unmittelbar umgeben.

Die Kieselflusssäure, welche ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum der Kapillarkonstante besitzt, weicht in der Richtung der positiven Potentiale vom Normalen ab. Aus der niederen elektromotorischen Kraft des Quecksilbers unter dieser Säure oder aus ihrer leichten Zersetzlichkeit hätte man auf eine Abnormität im umgekehrten Sinne schliessen müssen. Beim Kaliumsulfid ist der Wert für das Maximum der Kapillarkonstante kaum merklich von jenem Werte verschieden, den das unpolarisierte Quecksilber in der Lösung annimmt.

Wie schon durch die Versuche von Gore[1]) bekannt ist, muss man in Cyankalium schwach anodisch polarisieren, d. h. der Strom muss vom Metall in den Elektrolyten geleitet werden, um das Maximum der Kapillarspannung zu erreichen; die Kuppe wies den unten angegebenen Wert auf, nachdem sie durch längere Zeit auf das Potential des Maximums der Kapillarkonstante polarisiert gewesen. Der Potentialwert des Maximums weicht für diese so leicht zersetzliche Verbindung, in welcher Quecksilber ein so ausserordentlich niederes natürliches Potential besitzt, nicht sehr stark von dem sonst als normal bezeichneten Werte ab. Blausäurehaltige Lösung, welche durch einen Zusatz von Cyankalium zu 0·1-normaler Schwefelsäure hergestellt wurde, schien normal zu sein[2]).

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **32**, 85 (1881); siehe auch Paschen, loc. cit.

[2]) Die Potentiale für das Maximum der Kapillarkonstante wurden von andern Beobachtern fast immer auf jenes Potential bezogen, welches das unpolarisierte Quecksilber in der betreffenden Lösung aufwies, da die betreffenden Beobachter vor allem die Frage im Auge hatten, ob mit Tropfelektroden die gleichen Resultate erzielt werden wie mit dem Kapillarelektrometer. Ein gegenseitiger Vergleich der so für verschiedene Substanzen gewonnenen Ziffern wird dadurch erschwert, dass das Quecksilber in vielen Verbindungen keinen konstanten Potentialwert besitzt. Gerade für die Halogenverbindungen sind die Verhältnisse günstiger, und so stelle ich die von Ostwald und Paschen (mit dem U-Rohr beobachtet) gefundenen Ziffern zum Vergleich mit den meinigen zusammen. Die letzteren wurden dadurch gewonnen, dass ich von den oben mitgeteilten Ziffern die Potentialdifferenzen subtrahierte, welche die noch unpolarisierten Kuppen in der betreffenden Lösung in Bezug auf die Vergleichselektrode hatten.

Substanz	In 10 Litern gelöste Menge	Potential des Maximums in Volt
Fluornatrium	NaF	— 0·879
Kieselflusssäure	$\frac{1}{2} K_2SiF_6$	— 0·768
Salzsäure	HCl	— 0·908
Chlornatrium	$NaCl$	— 0·879
Kaliumchlorat	$KClO_3$	—[0·885]
Bromwasserstoffsäure	HBr	— 0·986
Bromkalium	KBr	— 0·951
Jodwasserstoffsäure	HJ	—[1·141]
Kaliumjodid	KJ	—[1·101]
Kaliumjodat	KJO_3	[a.— 0·878 b. — 1·104]
Schwefelsäure mit Jod gesättigt	$H_2SO_4 + xJ$	— [1·101]
Kaliumsulfat „ „ „	$K_2SO_4 + xJ$	—[1·087]
Cyankalium	KCN	— 0·920*
Ferrocyankalium	$\frac{1}{4} K_4Fe(CN)_6$	— 0·888*
Kaliumsulfid	$\frac{1}{2} K_2S$	— 1·271
Sulfocyankalium	$KSCN$	—[0·996]

In der folgenden Liste der organischen Säuren fallen besonders die Buttersäure und die Isobuttersäure durch ihre abnorm niedrigen Werte auf, die Abweichungen vom Werte 0·875 Volt wurden geringer, als ich die Säuren mit einem gleichen Volum 0·1-normaler Natronlauge versetzte. Es ist hervorzuheben, dass gerade diese Säuren ein ausserordentlich flaches Maximum hatten (ähnlich der Borsäure, welche auch nicht normal gefunden wurde).

Das Maximum der Kapillarkonstante für eine äusserst verdünnte Säurelösung (rechnungsmässig 10^{-5}-normal), in welcher bereits die Verunreinigungen des Wassers ebensolchen Einfluss auf das Leitungsvermögen geübt haben mögen wie der absichtliche Schwefelsäurezusatz, fand ich bei etwa — 0·98 Volt. Wegen des grossen Flüssigkeitswiderstandes

	Ostwald	Paschen	Luggin
HCl	0·576	0·554	0·557
KCl		0·558	0·568
HBr	0·517	0·494	0·498
KBr	0·506	0·494	
HJ	0·415	0·412	0·413
KJ	0·425	0·412	0·425

In neuester Zeit hat Herr Victor Rothmund verschiedene Stoffe untersucht: was die Halogene betrifft, stimmen seine Zahlen mit den von Ostwald und Paschen bestimmten überein. Sein Wert für das Maximum der normalen Schwefelsäure, — 0·926 Volt, weicht vom meinigen für $\frac{1}{10}$-norm. gefundenen ausserordentlich ab und ebenso von dem Paschen 0·840 Volt, es ist aber in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Lippmann und Schreber (Wied. Ann **53**, 109. 1894). Herrn V. Rothmunds Ziffern beziehen sich auf eine Quecksilberelektrode, die mit Oxydulsulfat bedeckt ist und unter 0·1-normaler Schwefelsäure steht.

musste dabei der Potentialabfall, welchen der polarisierende Strom in der Flüssigkeit bewirkte, getrennt ermittelt werden.

Substanz	In 10 Litern gelöste Menge	Potential des Maximums in Volt	Diff. von 0.871
Ameisensäure	$H.COOH$	— 0·870	+ 0·001
Essigsäure	$CH_3.COOH$	— 0·882	— 0·011
Buttersäure	C_3H_7COOH	— 0·660	+ 0·211
Buttersaures Natrium	$^1/_2\,C_3H_7COONa$	— 0·838	+ 0·033
Isobuttersäure	$(CH_3)_2CH.COOH$	— 0·781	+ 0·090
Isobuttersaures Natrium	$^1/_2(CH_3)_2CH.COONa$	— 0·893	— 0·022
Oxalsäure	$^1/_2[COOH]_2$	[— 0·884]	— 0·013
Bernsteinsäure	$^1/_2\,C_2H_4(COOH)_2$	— 0·850	+ 0·021
Weinsäure	$^1/_2\,C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	— 0·889	— 0·018
Citronensäure	$^1/_3\,C_3H_5O(COOH)_3$	— 0·882	— 0·011
Benzoësäure	$^1/_{10}\,C_6H_5.COOH$	— 0·871	0·000
Phtalsäure (gesättigt)	$^1/_2\,C_6H_4(COOH)_2$	— 0·912	— 0·041
Monochloressigsäure	$CH_2Cl.COOH$	— 0·932	— 0·061

Einfluss des benutzten Metalles.

§ 9. Von meinen Versuchen, welche mit Amalgamen oder mit leichtflüssigen Legierungen in wässerigen Lösungen angestellt wurden, will ich nur einen herausgreifen und ausführlicher mitteilen; das Verhalten war in allen übrigen Fällen so ähnlich, dass ich auf eine Mitteilung des vollständigen Materials verzichten kann.

Die Figur 3 giebt den Zusammenhang zwischen den Polarisierungen und den zugehörigen Verschiebungen des Meniskus für Quecksilber und für Lipowitzsche Legierung unter Kaliumsulfatlösung ($^1/_2$ K_2SO_4 in 5 Litern). Die Potentiale beziehen sich auf das einer Quecksilberelektrode unter ebenderselben Lösung. Die Verschiebungen des Meniskus sind vom Maximum aus gezählt und in willkürlichem Masse gegeben, so zwar, dass ein Teilstrich einer Verschiebung der Quecksilberkuppe um einen Schraubengang des Schraubenmikroskops entspricht; der Massstab für die Lipowitzsche Legierung wurde $\frac{9{\cdot}725 - 1}{13{\cdot}59 - 1} = 0{\cdot}698$ mal grösser gewählt. Dadurch wird dem Unterschiede in den spezifischen Gewichten der beiden Materialien Rechnung getragen, so dass das Diagramm eine direkte Vergleichung zwischen den Änderungen der Kapillarkraft für die beiden Körper ermöglicht.

Die Vergleichselektrode war auf Zimmertemperatur, die des Becherglases betrug etwa 80°.

Während das Quecksilber seine Kapillarkonstante sowohl vor als hinter dem Maximum in vollkommen regelmässiger Weise ändert, gilt

dies bei der Legierung nur für den absteigenden Ast. Die Legierung zeigt dann das Maximum der Kapillarkonstante, wenn keinerlei polarisierende Kräfte auf sie einwirken, bei Versuchen, die Kuppe anodisch zu polarisieren, wird die Oberfläche alsbald steif, während die Kapillarspannung gleichzeitig zurückgeht. Die abfallenden Kurvenäste sind einander annähernd ähnlich. Die anscheinende Konvergenz im letzten Kurvenstücke ist sehr fraglich, weil die Beobachtungen bei den stärksten Polarisierungen durch die Blasenbildung sehr erschwert werden. Nach der Helmholtzschen Theorie hätte man erwarten sollen, dass bei der Legierung der abfallende Ast an Gestalt dem Kurvenstück der Quecksilberkurve, welches zwischen 1·1 und 1·7 Volt liegt, gleich sein, also annähernd gerade ausfallen werde,

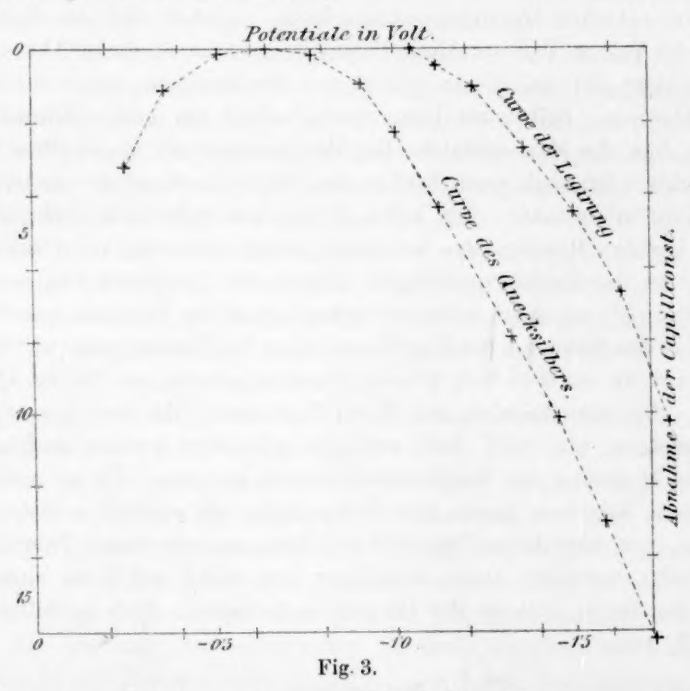


Fig. 3.

Zehntelnormale Lösungen von *NaCl, KBr, KJ* gaben ganz ähnliche Resultate: die Legierungen hatten wieder ihre höchste Kapillarspannung beim natürlichen Potential, also bei um etwa 0·3 Volt negativeren Werten als das Quecksilber, und wenn man beiderseits die Punkte gleichen Potentials verglich, so waren die kathodischen Äste durchaus nicht mit den betreffenden Stücken der Quecksilberkurven kongruent. In Chlornatriumlösung verlaufen beide Kurven bedeutend flacher, und dabei fällt

die Kurve der Legierung erheblich langsamer ab als die des Quecksilbers.

Paschen[1]) erwähnt einen Versuch mit Woodscher Legierung und konzentrierter Kochsalzlösung. Wenn ich nicht missverstehe, so hat Paschen ein Maximum der Kapillarkonstante erhalten, als er das Potential der Legierung um 0·5 Volt herabdrückte, dies Resultat ist mit meinen Beobachtungen an derselben Lösung, aber mit Lipowitzscher Legierung nicht im Einklange (vom Standpunkte der Helmholtzschen Theorie wäre es übrigens noch ungünstiger, als das meinige).

Gouy[2]) fand, solange er dem Quecksilber nur geringe Mengen eines fremden Metalles zusetzte, vollständige Übereinstimmung mit der Helmholtzschen Theorie. Als aber das Quecksilber einen Zusatz von 25 % des Darcetschen Metallgemisches erhielt, verschob sich das Maximum um 0·15 Volt zu den negativen Potentialen. Eine ähnliche Abweichung beobachtete ich an einem gesättigten Bleiamalgam unter 0·1-norm. KCN-Lösung. Selbst bei Potentialen, welche um einige Zehntel Volt hinter dem des Maximums der Kapillarkonstante für Quecksilber lagen, beobachtete ich noch einen Einfluss des Bleizusatzes auf die Änderungen der Kapillarkonstante. Ich halte dafür, dass jeder erhebliche Zusatz eines fremden Metalles, das bedeutend kathodischer ist, als Quecksilber, die Kurve der Kapillarspannungen deformiert. In letzter Zeit ist Herr Rothmund[3]) zu einem teilweise entgegengesetzten Resultate gekommen, indem er das Maximum der Kapillarspannung für Zinkamalgam (0·06 % Zn) sogar auf ein um 0·04 Volt höheres Potential ansetzt, als das für Quecksilber. Aus den Angaben des Herrn Verfassers geht aber hervor, dass das Amalgam um 0·587 Volt anodisch polarisiert werden musste, um auf das Maximum der Kapillarkonstante zu kommen. Es ist nicht anzunehmen, dass man jemals dem Zinkamalgam als solchem in Säure eine positive (vom natürlichen Potential des Zinks aus gerechnet) Polarisation zu erteilen vermöge; etwas derartiges kann wohl erst dann eintreten, wenn der Strom alles an der Oberfläche befindliche Zink in Sulfat verwandelt hat.

Folgerungen.

§ 10. Wie ich schon zu Beginn der Abhandlung hervorhob, ist das Verhalten der Metalle in geschmolzenen Salzen mit den Forderungen der Helmholtzschen Theorie nicht zu vereinen. Die Annahmen, welche

[1]) Wied. Ann. **40**, 36 (1890).
[2]) Compt. rend. **114**, 22. 1892.
[3]) Diese Zeitschr. **15**, 1 (1894).

gemacht werden müssten, um die Theorie zu halten, wären gleich unwahrscheinlich als willkürlich. Man müsste zuvörderst wegen der Abweichung der Kurve von der Parabelform annehmen, dass die Kapazität der Doppelschichten für geringe polarisierende Kräfte ungefähr der in wässerigen Elektrolyten gleich sei, dass sie aber mit wachsender kathodischer Polarisation immer mehr abnehme. Dies würde bedeuten, dass der Abstand der Doppelschichten sehr gross wird, wenn die polarisierenden Kräfte wachsen, dass also bedeutende negative Ladungen (Anionen) im Elektrolyten nahe an die Oberfläche des Metalles heranrücken können, nicht aber schwache negative oder positive Ladungen. Dann müsste man auch noch das Potential der Alkalichloride viel negativer ansetzen als das des Zinks, und müsste auch noch das Zinkchlorid womöglich für negativer halten als das Zink.

§ 11. Während die Schwierigkeiten für die Helmholtzsche Theorie von der Seite kommen, dass sie dort einfache Gesetze voraussagt, wo keine bestehen, liegt die Sache bei den chemischen Theorien umgekehrt, diese lassen meist wenig von den thatsächlich vorhandenen Gesetzmässigkeiten voraussehen. Sie machen übrigens grossenteils nur Stoffe namhaft, welche durch den polarisierenden Strom oder auch durch die freiwillige Polarisation des Metalles gebildet werden und denen sie einen Einfluss auf die Kapillarkonstante zuschreiben, sie bieten also keine Aufklärung, warum die betreffenden Stoffe auf die Kapillarspannung wirken, sie versuchen es gar nicht, den Mechanismus der Erscheinungen aufzudecken.

Unter den ersten, welche sich mit den kapillarelektrischen Erscheinungen befassten, war Paalzow[1]. Er zeigt, dass man die Kapillarkonstante Quecksilber/Wasser dadurch verringern könne, dass man dem Wasser etwas Chromsäure zusetzt, und dass man sie dadurch wieder vergrössern könne, dass man unterschwefligsaures Natrium hinzufügt; er nimmt an, dass durch den Säurezusatz eine Schicht von festem Chromat gebildet werde und dass dieselbe sich im Fixiernatron wieder löse. Die Wirkung des elektrischen Stromes besteht nach Paalzow ebenfalls in der Bildung oder Reduktion von festen Verbindungen, also von Oxydschichten; diese Erklärung bezieht sich also nur auf die Erscheinungen des aufsteigenden Astes der Kurve.

Quincke[2] macht auf die Wirkung aufmerksam, die eintreten müsste, wenn der Strom eine Wasserstoffschicht auf der Quecksilberoberfläche bilden würde, durch welche die Berührung mit dem Wasser

[1] Pogg. Ann. **104**, 420 (1858).
[2] Pogg. Ann. **139**, 1 (1870).

aufgehoben würde: die Kapillarkonstante müsste gleich der Summe der Kapillarkonstanten der beiden Körper werden 63·28 mg/mm. (Thatsächlich übersteigt die Kapillarkonstante des Quecksilbers unter Elektrolyten niemals den Wert 45 mg/mm.) Erst bei noch weiter fortgesetzter *H*-Abscheidung und bei infolgedessen eintretender Blasenbildung müsste die Kapillarkonstante wieder sinken. Quincke[1]) nennt aber noch manche andere Vorgänge, welchen er Einfluss auf die Kapillarkonstante zuschreibt. Wenn Metalle von Elektrolyten benetzt sind, so soll stets die Erscheinung auftreten, dass die Salzlösung resp. die Säure durch Molekularkräfte an der Oberfläche konzentriert werden, ebenso könnten chemische Wirkungen Veranlassung zur Bildung neuer Substanzen geben. „Zum Teil rührt die Abnahme der Kapillarkonstante von der Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeiten in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche her, zum Teil aber auch, wie ich schon 1870 ausführlich erörtert habe, von fremden Substanzen, die an der Oberfläche in einer dünnen Schicht sich ausbreiten und dadurch die Spannung derselben verkleinern."

Darin stimmen alle derartigen Hypothesen überein, dass die Oberfläche des Quecksilbers dann am reinsten sei, wenn sie die grösste Oberflächenspannung besitzt. Dies erklärt, wie Exner und Tuma[2]) betonen, warum das Potential der Tropfelektroden gleich dem des Maximums der Kapillarkonstante gefunden wird. Im übrigen ist der Standpunkt dieser beiden Autoren, wenn es sich um kapillare Veränderungen im aufsteigenden Aste handelt, dem Paalzowschen ähnlich, die Bewegungen des absteigenden Astes werden dem Wasserstoff zugeschrieben.

Die Zahl der Vermutungen ist so gross, dass, wenn alle wahr wären, die kapillarelektrischen Erscheinungen jedenfalls sehr kompliziert ausfallen müssten; an einen einheitlichen und typischen Verlauf der Kurve der Kapillarspannungen, wie er bei vielen und sehr verschiedenen Lösungen beobachtet wird, wäre nicht zu denken. So hat Warburg[3]), um die Erscheinungen zu erklären, aus den vielen Annahmen jene herausgegriffen, welche sich mit der Wahrnehmung, dass die Kapillarkonstante für die meisten Elektrolyte ein und dieselbe Funktion des Potentials ist, am besten verträgt. Warburg schreibt der Oberfläche des Quecksilbers die Fähigkeit zu, das in der Lösung vorhandene Quecksilbersalz zu verdichten. Die Masse des pro Flächeneinheit verdichteten Salzes sollte, wenn keine polarisierende Kraft einwirkt, eine Funktion des Salzgehaltes der Lösung sein. (Nach den Anschauungen über die

[1]) Pogg. Ann. **153**, 161 (1874).

[2]) Exner Rep. **25**, 142 (1889); ref. von Brown, Phil. Mag. **27**, 384 (1889).

[3]) Wied. Ann. **41**, 1 (1890).

Natur der elektromotorischen Kräfte im galvanischen Element, welche wir Nernst verdanken, hätten wir die Annahme wohl dahin zu spezialisieren, dass der Gehalt der Lösung an dissociierten Verbindungen, welche Quecksilber als Kation enthalten, für die Kapillarspannung der normalen Substanzen entscheidend sei.) Man möchte nun erwarten, dass auch bei den anderen flüssigen Metallen ein gleicher Gehalt an Salz des betreffenden Metalles die Kapillarspannung in ganz ähnlichem Grade herabdrücken werde.

Flüssige Metalle, welche kathodischer sind als Quecksilber, sollten ausserordentlich niedere Kapillarspannungen aufweisen, wenn man diese Körper mit Quecksilber von gleichem Potential vergleicht, denn der Quecksilbersalzgehalt einer Lösung über Quecksilber, das auf das Potential des Kadmiums polarisiert worden, muss unvergleichlich kleiner sein, als der Gehalt an Kadmiumsalz über Woodschem Metall. Es würde erheblicher polarisierender Kräfte bedürfen, um diese Legierung auf ein Maximum der Kapillarspannung zu bringen. Das entspricht nicht den Thatsachen. Auch würde es vielleicht schwer fallen, nach der Theorie die starken Änderungen der Kapillarkonstante unter dem Nitratgemische, § 7, zu erklären. Ebenso ist es nicht verständlich, warum das Potential guter Tropfelektroden gerade mit dem Maximum der Kapillarspannung zusammenfallen soll, wie dies König[1]), Ostwald[2]) und Paschen[3]) für verschiedene Substanzen und Verdünnungen mit stets verfeinerten Methoden nachgewiesen haben. Die Warburgsche Theorie beschäftigt sich überhaupt gar nicht mit der Frage, warum es einen absteigenden Ast der Kurve giebt.

G. Mayer[4]) hat nun diese Lücke der Theorie auszufüllen versucht, indem er annahm, dass bei kathodischer Polarisation in Säuren Wasserstoffquecksilber, in Alkalien und Alkalisalzen aber Alkaliamalgam gebildet würden; diese Körper sollten die Kapillarspannung des Quecksilbers herabsetzen. Die letztere Annahme ist kaum aufrecht zu erhalten: ein direkter Einfluss der Amalgambildung auf die Kapillarkonstante des Quecksilbers, wie er für den Fall der Salze und Alkalien angenommen wird, war von vornherein sehr zweifelhaft, da doch die Amalgame von *Bi*, *Pb*. *Sn*, *Cu* in Elektrolyten (ihren natürlichen Potentialen entsprechend) sämtlich höhere Kapillarspannung haben als das reine Quecksilber; die Versuche mit geschmolzenen Salzen zeigen, dass auch dem Zink und den Alkalisalzen kein solcher Einfluss zukommt.

---

[1]) Wied. Ann. **16**, 1 (1882). [2]) Diese Zeitschr. **1**, 583 (1887).
[3]) Wied. Ann. **41**, 42 (1890); **43**, 568 (1891).
[4]) Wied. Ann. **45**, 508 (1892).

Die Lithiumpolarisation vermochte die Kapillarspannung des geschmolzenen Bleies nicht merklich herabzudrücken.

§ 12. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich auf die Frage, wie es unter dem Einflusse des polarisierenden Stromes zu Kräften kommen könne, welche die Kapillarspannung verändern. Ehe ich aber auf diesen Gegenstand eingehe, soll auf eine andere zweifelhafte Sache hingewiesen werden, von der ich glaube, dass sie mit den kapillarelektrischen Erscheinungen in Zusammenhang stehe.

Die Frage, warum denn zur Wasserzersetzung, beispielsweise in Säuren, viel stärkere polarisierende Kräfte gebraucht werden, als man nach der Theorie nötig hätte, wird immer wieder aufgeworfen. Es scheint mir nicht gerechtfertigt, wenn man sich mit dem Hinweise zufrieden giebt, dass ja die Blasenbildung im Innern einer Flüssigkeit und an glatten reinen Oberflächen sehr erschwert sei. Es ist kaum zutreffend, wenn man bei dieser Gelegenheit an die Siedeverzüge an luftfreien Gefässwandungen erinnert: die hohen Polarisationen treten auch dann auf, wenn die Metalle über und über mit kleinen Bläschen bedeckt sind — und ist denn Blasenbildung der einzige Weg, auf welchem die Gase in merklicher Menge von der Elektrode fortgelangen können?

Berechnen wir einmal die Verluste an Wasserstoffgas, welche eine Elektrode durch Diffusion erleiden sollte, und den Strom, der nötig wäre, die Verluste zu decken. Es möge vorausgeschickt werden, dass es sich bei einigermassen erheblichen Polarisationen um sehr grosse osmotische Drucke des Wasserstoffgases handelt. Ostwald[1]) zeigt in seinem Lehrbuche, dass zwischen zwei Platinelektroden, welche mit Wasserstoff vom Drucke p_1 resp. p_2 im Gleichgewichte sind, die Potentialdifferenz $\pi = 0{\cdot}0001 \,.\, T \log \frac{p_1}{p_2}$ herrschen müsse. Indem er nun bemerkt, dass eine gesättigte Palladiumplatte in Wasser, das unter Wasserstoff von Atmosphärendruck steht, einen wirklichen Gleichgewichtszustand annimmt, berechnet er, welche äussere Wasserstoffdrucke nötig wären, um den Wasserstoff der Lösung mit Elektroden von anderem Potential ins Gleichgewicht zu bringen. Es zeigt sich, dass schon dem Potential des Bleies ein Wasserstoffdruck von $3{\cdot}1 \,.\, 10^4$ Atmosphären entspricht, dem des Eisens 10^{10} Atmosphären und so fort bis zum Magnesium mit 10^{50} Atmosphären. Die Rechnung kann natürlich nur so weit gelten, als das Mariottesche und das Henrysche Gesetz; wenn einmal Abweichungen statthaben, wie sie einem Kondensationsprozesse vorhergehen, dann wird das

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 903.

Wachstum der elektromotorischen Kräfte ein viel schnelleres werden, als der citierten Formel entspricht. Doch bis zu einem äusseren Drucke p von 10000 Atmosphären, also (wie sich aus dem von Bunsen bestimmten Absorptionskoëffizienten ergiebt) einem osmotischen Druck von 193 Atmosphären könnte die Formel gerade bei Wasserstoff wohl wenigstens die Grössenordnung des Druckes richtig angeben. Diesen Druck würde man also an einer kathodisch polarisierten Elektrode erreichen, noch ehe man zum Potential des Bleies kommt, also wenn man noch nicht einmal bis zum Maximum der Kapillarkonstante polarisiert hat, welches bekanntlich zwischen dem Potential des Bleies und dem des Eisens liegt.

Wenn nun k die Diffusionskonstante des Wasserstoffes bedeutet, und wenn die Konzentration des Wasserstoffes unmittelbar an der Oberfläche des Metalles C ist, während Δx den kleinsten Abstand von der Elektrode bedeutet, in welchem die Konzentration im Vergleich zu C bereits Null gesetzt werden kann, dann wird der Diffusionsverlust der Elektrode pro Flächeneinheit sein $\frac{kC}{\Delta x}$ pro Tag und $\frac{kC}{\Delta x \,.\, 86400}$ pro Sekunde. Nun löst Wasser nach Bunsen 0.00173 g Wasserstoff pro Liter, wenn es unter Wasserstoff von Atmosphärendruck steht. Wären also p Atmosphären der äussere Druck, der notwendig sein würde, um die Flüssigkeit an der Elektrodenoberfläche dauernd auf der Konzentration C zu erhalten, so hätte man $C = p \,.\, 1{\cdot}73 \,.\, 10^{-6}$ g als Gehalt pro Kubikcentimeter. Um ein Gramm Wasserstoff abzuscheiden, braucht man 96540 Culom; um den kontinuierlichen Diffusionsverlust der Elektrode an Wasserstoff zu decken, wären $\frac{k \,.\, p}{\Delta x} \,.\, 1{\cdot}73 \,.\, 10^{-6} \,.\, \frac{96540}{86400} = 1{\cdot}92\, 10^{-6}\, \frac{pk}{\Delta x}$ Ampère nötig. Durch Umrühren muss es nun leicht sein, Δx etwa 0·01 mm zu machen, wäre nun p (etwa dem Potential des Bleies entsprechend) 10000 Atmosphären, so würde man 1·92 k Ampère pro Quadratcentimeter nötig haben, um die Elektrode trotz der Diffusionsverluste auf ihrem Potential zu halten. Thatsächlich reichen etwa 4.10^{-6} Ampère pro 1 cm^2 hin, um auf das Maximum der Kapillarkonstante polarisiertes Quecksilber dauernd in diesem Zustande zu erhalten.

Es bieten sich zwei Auffassungen, durch welche der vorliegende Widerspruch erklärt würde:

1. Entweder anzunehmen, dass der polarisierende Strom chemische Veränderungen hervorbringt, und dass von der Oberfläche der Elektrode Kräfte ausgehen, welche die gebildeten Substanzen festhalten und so einer Zerstreuung der Energie in das Innere des Elektrolyten vorbeugen, oder aber

2. vorauszusetzen, dass ein bloss polarisierender Strom noch keine chemischen Zerlegungen und Umsetzungen bewirke, dann ist die Möglichkeit von Diffusionsverlusten schon von vornherein ausgeschlossen.

§ 13. Es soll nun zunächst die erste Hypothese etwas weiter verfolgt werden. Sie würde eine Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen fordern, welche in gewissem Sinne als eine chemische zu bezeichnen wäre, denn sie setzt thatsächlich die Neubildung von Körpern an der polarisierten Elektrode voraus.

Nachdem gezeigt wurde, dass bei kathodischer Polarisation nur dann der Abfall der Kapillarkonstante eintritt, wenn der Elektrolyt Wasserstoff abzugeben vermag, liegt der Schluss nahe, dass die Änderungen der Kapillarkonstante im absteigenden Aste dem *H* zuzuschreiben seien, und per anologiam, dass die im aufsteigenden Aste vom Sauerstoff resp. vom Chlor, Brom, Jod herrührten. Bei wässerigen Lösungen der Halogensalze würde man an ein gleichzeitiges Vorhandensein des Sauerstoffs und teilweise auch der freien Halogene denken müssen.

Ich kam so unwillkürlich in Versuchung, die kapillarelektrischen Phänomene als Folgeerscheinungen von Adsorptionsvorgängen aufzufassen. Adsorbierende Kräfte sollten den Wasserstoff resp. den Sauerstoff und die Halogene auf der Oberfläche festhalten. Die Kräfte würden ungefähr dasselbe leisten wie eine impermeable Membran, und so würde die Flüssigkeit, welche die absorbierten Substanzen enthält, gewissermassen zur Zelle werden, deren Wandungen durch osmotische Kräfte gespannt sind.

Würde man ein wirkliches Gleichgewicht beispielsweise zwischen Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff an der Quecksilberoberfläche voraussetzen, so müsste das Produkt der Drucke von Sauerstoff und Wasserstoff stets konstanten Wert haben. Ein solches Gleichgewicht ist nach den Versuchen an dünnen Lamellen von Arons[1]) und Daniel[2]) für alle Metalloberflächen sehr wahrscheinlich. Im anodischen Ast würde der Druck der oxydierenden Bestandteile den des reduzierenden Wasserstoffes überwiegen, im kathodischen Aste wäre es umgekehrt. Wenn die Drucke einander gleich geworden sind, hätte man das Maximum der Kapillarkonstante, denn dann wäre die Summe der Drucke der adsorbierten Bestandteile ein Minimum. Da man auch an einer Tropfelektrode Gleichheit der Drucke voraussetzen müsste, denn die Ausbildung einer Ungleichheit erfordert Zeit, so wäre es begreiflich, dass Tropf-

---

[1]) Wied. Ann. **46**, 169 (1892).
[2]) Phil. Mag. **37**, 185 u. 288.

elektroden das Maximum der Kapillarkonstante besitzen müssen. Unter solchen Umständen würden sich jene Abnormitäten voraussehen lassen, welche Gouy beispielsweise an den Kurven der Chloride, der Jodide und der Bromide beobachtet hat. Denn da beispielsweise Jod aus seinen Verbindungen leichter austritt, als der Sauerstoff aus den Sauerstoffsäuren, würde es bei den Jodiden einer stärkeren polarisierenden Kraft bedürfen, um den Druck des adsorbierten Jod so weit herabzumindern, dass er dem des ausgeschiedenen Wasserstoffs gleich wird.

Wenn man die Sache aber weiter verfolgt, stösst man alsbald auf Bedenken von allergrösstem Gewicht. Ein und dieselbe Elektrode, welche mit Wasserstoff von bestimmtem Druck im Gleichgewicht ist, weist sehr verschiedene Potentiale auf, je nachdem sie in einer Salzlösung, in einer Säure oder in einem Alkali steht[1]. Sauerstoffelektroden zeigen genau dieselben Verschiedenheiten wie die Wasserstoffelektroden. Die Maxima der Kapillarkonstante werden aber für die 3 Klassen von Elektrolyten beim selben Potential gefunden.

Sollte die Sache so liegen, dass ganz allgemein die vom Strome gebildeten Stoffe an der Oberfläche festgehalten werden, bis die osmotischen Drucke eine gewisse für jeden Bestandteil verschiedene Grösse überschreiten, dann liesse es sich verstehen, wie es zu solchen kapillarelektrischen Erscheinungen kommen kann, wie wir sie thatsächlich beobachten. Dann würden an einer mit Wasserstoff polarisierten Quecksilberoberfläche beispielsweise in Kalilauge nicht nur die osmotische Energie des gelösten Wasserstoffs, sondern auch die der dissociierten Kalilauge ins Spiel kommen. Die umkehrbaren Arbeiten bei Polarisierung einer unangreifbaren Elektrode bestehen, soweit nicht in der Elektrode lösliche Metalle oder feste Stoffe abgeschieden werden, teils in der Überwindung der osmotischen Gegenkräfte der elektrolytisch leitenden Bestandteile, teils in der Bildung oder im Verbrauch nichtleitender Substanzen (H_2, O, Cl, Br, J), wobei wieder osmotische Kräfte thätig sind. Das Arbeitsfeld dieser Kräfte ist die Oberfläche, und indem man dieselbe bis ins unendliche dehnt und so eine Oberfläche von der ursprünglichen Beschaffenheit herstellt, wird man alle diese Arbeiten wieder gewinnen können — vorausgesetzt eben, dass Kräfte da sind,

---

[1]) Nach Smale (Diese Zeitschr. 14, 577. 1894) würde eine Platinelektrode bei einem Druck von einer Atmosphäre des umgebenden Wasserstoffgases in $^1/_{10}$-normaler Lösung folgende Potentiale gegen eine Quecksilberkalomelelektrode unter KCl aufweisen.

Platin in H_2SO_4	0·363 Volt,	in Na_2SO_4	0·547 Volt,	in $NaOH$	1·015 Volt,
„ „ HCl	0·332 „	„ KCl	0·550 „	„ KOH	1·027 „

welche die Dissipation der Energie in das Innere der Flüssigkeit verhindern[1]). Eine Tropfelektrode müsste eine solche ursprüngliche Oberflächenbeschaffenheit aufweisen und das Maximum der Kapillarkonstante besitzen. — Ferner werden die Potentiale der Tropfelektroden in vielen Lösungen gleich gefunden, wenn man wie in § 8 stets ein und dieselbe Vergleichselektrode verwendet. Die Nernstsche Theorie schreibt nun allerdings den Metallen eine von der Natur der gelösten Substanz unabhängige Lösungstension zu, sie lässt aber nicht ein bestimmtes Potential für eine frisch benetzte Oberfläche voraussehen.

---

[1]) Unter diesen Voraussetzungen würde eine sehr merkwürdige Beziehung walten zwischen den Substanzmengen, welche die Oberfläche bei einer gegebenen Vermehrung des osmotischen Druckes aufnimmt, und zwischen den Partialdrucken, unter welchen die Oberfläche steht. Wenn eine Steigerung der polarisierenden Kraft um π Volt im stande ist, die einzelnen Bestandteile von ihren dem ursprünglichen Zustande entsprechenden Partialdrucken $p_1, p_2, p_3 \ldots$ auf die Drucke P_1, $P_2, P_3 \ldots$ zu heben, so besteht die Gleichung $\pi = RT\left(\alpha_1 \log_{\text{nat}} \frac{P_1}{p_1} + \alpha_2 \log_{\text{nat}} \frac{P_2}{p_2} + \alpha_3 \log_{\text{nat}} \frac{P_3}{p_3}\right)$, wo α_n die Substanzmenge in Grammmolekülen bedeutet, welche beim Übergang der Elektrizitätseinheit vom Drucke p_n auf den Druck P_n gebracht wurde. (Ich glaube, dass die generalisierende Ausdrucksweise, deren ich mich hier der Kürze halber bediene, keine Inkonsequenz in sich birgt, dass man berechtigt sei, von 23 g Natriumion oder von 35 Chlorion geradeso als von einem Grammmolekül zu sprechen wie von 2 g gelöstem Wasserstoffgas.) — Nun ergiebt die Lippmannsche Theorie, dass dem Quecksilber unter den meisten Elektrolyten eine nahezu konstante von der Polarisierung unabhängige Oberflächenkapazität Y zukomme. Mit Hilfe der so berechneten Kapazitätsgrösse kann man sich nach Herrn Boutys Untersuchungen (Compt. rend. **118,** 1196 (1884); **118,** 918 (1894)) von dem gesamten Vorrate an freier Energie Rechenschaft geben, der in der Quecksilberoberfläche infolge einer Polarisierung aufgehäuft wird, und den man durch leitende Verbindung mit einer unpolarisierten Elektrode wiedergewinnen kann.

Die Ladung der Flächeneinheit wäre also einfach $Q = Y\pi$, und demnach wäre

$$\frac{\partial Q}{\partial P_n} = Y \frac{\partial}{\partial P_n}\left(RT\alpha_n \log_{\text{nat}} \frac{P_n}{p_n}\right) = \frac{1}{P_n} \cdot \text{Konst.}$$

Wenn man also die Polarisierung einer Oberfläche derart verändert, dass der berechnete Partialdruck bei einem der in Lösung befindlichen Bestandteile um ΔP steigt, dann ist die von der Oberfläche gleichzeitig aufgenommene Substanzmenge dem Partialdruck umgekehrt proportional.

Dieselbe Beziehung zwischen den vom Strome aufgehäuften Substanzmengen und zwischen dem Partialdruck, welche für einen Fall einer polarisierten Oberfläche als möglich erörtert wird, besteht, wie ich demnächst zeigen werde, wenigstens angenähert für die Wasserstoffquantitäten, welche eine gesättigte Palladiumplatte absorbiert.

§ 14. Wie man sieht, kommen für eine chemische Theorie der Erscheinungen Schwierigkeiten von der Seite, dass die Kapillarkonstante oft ein und dieselbe Funktion des Potentials ist, während sehr verschiedene chemische Vorgänge an der Oberfläche stattzufinden scheinen. Es ist gerade diese Thatsache für die Helmholtzsche Theorie selbstverständlich, denn da diese Theorie die Phänomene als Folgen einer blossen Ladung der gemeinsamen Berührungsfläche und nicht als Folgen einer chemischen Umsetzung ansieht, hat sie sich um chemische Vorgänge nicht zu kümmern. Jede Hypothese über die Natur der galvanischen Polarisationsvorgänge, welche die Arbeit des polarisierenden Stromes nicht in einer wirklichen chemischen Zerlegung sucht, muss diesen Vorteil geniessen.

Wenn man sich beispielsweise vorstellt, dass der Strom, welcher die kathodische Polarisierung des Quecksilbers herbeiführt, lediglich die Bildung von Wasserstoffgas vorbereite, indem er Kräfte einführe, die, von der Metallelektrode ausgehend, der Säure den Wasserstoff zu entreissen suchen, ohne ihn vollkommen freimachen zu können, dann involviert eine solche Vorstellung unter allen Umständen bereits das gleichzeitige Auftreten von kapillarelektrischen Erscheinungen.

Wir pflegen uns die Spannungen in der Oberfläche einer Flüssigkeit als eine Folge der Kohäsionskräfte, welche an der Oberfläche nur von einer Seite her wirken, zu denken. Würden infolge der Polarisation auch von der andern Seite, also vom angrenzenden Raume aus, Kräfte auf die Oberflächenteilchen wirken, so müsste die Kapillarspannung sinken. Die Verminderung der Oberflächenenergie muss der gewonnenen elektrischen Arbeit gleich sein. Wie immer man sich die vom polarisierten Quecksilber auf einzelne Bestandteile der Lösung ausgeübten Kräfte vorstellen mag, stets wird ein Kreisprozess wie der in der Anmerkung zu § 4 beschriebene zur Lippmannschen Gleichung führen. Die von der Elektrode auf den Wasserstoff der Lösung ausgeübten Kräfte werden bei gleichen Potentialen im allgemeinen gleich zu denken sein. Die Grenze aber, bei der Wasserstoffbildung merklich wird, muss für die verschiedenen Körperklassen wechseln.

Wenn die kapillarelektrischen Erscheinungen bei einem Elektrolyten ausbleiben, wie dies für starke Polarisationen in den Versuchen der § 5, 6 der Fall war, dann hätte man folgerichtig zu schliessen, dass der Strom beim Polarisieren eine wirkliche Zersetzung vornehme. Man hätte also beispielsweise anzunehmen, dass Lithium aus dem Gemisch der geschmolzenen Bromide vom Strom in das flüssige Metall übergeführt werde; dazu würde bei einem noch ganz reinen Me-

tall eine verhältnismässig kleine, bei einem bereits lithiumhaltigen nach Massgabe des osmotischen Druckes der Lithiumbeimengung eine grössere Arbeit zu leisten sein. Eine derartige Annahme könnte gerade der Helmholtzschen Theorie nichts nützen, weil sie bei gegebener Potentialdifferenz und also bei gegebener Ladung der Doppelschicht unter allen Umständen eine bestimmte Änderung der Kapillarkonstante fordert. Nach dieser Theorie kann die Kapillarspannung unmöglich konstant bleiben oder gar zunehmen, während die Potentialdifferenz und also auch die Ladung der Doppelschicht wächst.

§ 15. Zum Schlusse möchte ich noch eine andere Frage berühren, welche von der Helmholtzschen Theorie in engste Beziehung zu den kapillarelektrischen Phänomenen gebracht worden ist, nämlich die Frage nach dem Potential der Elektrolyte. Ich glaube, dass kein Anhänger einer chemischen Theorie die Bestimmung mittels der Tropfelektrode als richtig gelten lassen kann, und so ist es auch gekommen, dass von dieser Seite nach anderen Methoden gesucht wurde, um das Potential der Flüssigkeiten zu bestimmen. Das elektrische Potential eines Elektrolyten kann nicht eindeutig und von der Natur der Zuleitung unabhängig als „die Arbeit“ bestimmt werden, „welche notwendig ist, um der Oberfläche die Elektrizitätsmenge 1 mitzuteilen“. Der Übergang von Elektrizität auf einen Elektrolyten kann nämlich nur in der Weise stattfinden, dass nebenbei noch anderweitige Arbeiten geleistet werden, von denen wir uns nicht Rechenschaft geben können. Wenn wir beispielsweise einem Säurevolum von gegebener Konfiguration eine + Ladung zuführen, vollzieht sich nicht einfach der Prozess einer Substitution des Wasserstoffs durch Zink; denn an der Eintrittsstelle des ladenden Stromes geht allerdings Zink in Lösung, es wäre aber nicht gerechtfertigt anzunehmen, dass gleichzeitig Wasserstoff frei werde, denn die Wasserstoffbildung dürfte erst dann vor sich gehen, wenn die Säure ihre positive Oberflächenentladung wieder an eine zweite Elektrode abzugeben vermag.

So verschliesst sich der eine der von der Potentialtheorie zur Potentialbestimmung vorgesehenen Wege, und man sieht sich genötigt, einen zweiten zu beschreiten: man sucht das Potential ohne Zuhilfenahme einer Zuleitung aus den elektrostatischen Fernwirkungen zu bestimmen. Dabei muss man die Annahme machen, dass die Potentialfunktion sich beim Übergang vom Leiter in das Dielektrikum stetig ändere. Es ist dies jener Weg, der schon bei Bestimmung der kontakt-elektromotorischen Kräfte der Metalle zu ganz unannehmbaren Resultaten ge-

führt hat, und der auch bei Bestimmung der Kontaktpotentiale der Flüssigkeiten sehr fragwürdige Resultate zu Tage förderte[1]).

Von den beiden von Exner und Tuma[2]) angegebenen Methoden ist die erste eine Substitutionsmethode. Man bestimmt die Ladungen, welche ein Kondensator, bestehend aus einer elektrolytisch leitenden und einer metallischen Belegung annimmt, wenn die Belegungen untereinander verbunden werden. Dann ersetzt man die elektrolytisch leitende Belegung durch eine metallische und bestimmt die elektromotorische Kraft, welche nötig ist, dem Kondensator die vorhin beobachtete Ladung zu erteilen. Gegen die Methode könnte zunächst der nämliche Zweifel vorgebracht werden, wie gegen meine unter § 2 erwähnte Methode zur Bestimmung von Anfangspotentialen der Metalle: man könnte vermuten, dass die Metallbelegung mit einer Wasserhaut bedeckt war, und dass also eigentlich mit zwei elektrolytisch leitenden Kondensatorbelegungen gearbeitet worden sei.

Nach einer zweiten Methode derselben Verfasser bestimmt man gewissermassen das Potential in einem Hohlraum des Elektrolyten: Man bringt die Ausflussöffnung eines mit dem Elektrometer verbundenen Gefässes, aus welchem Quecksilber tropft, in einen vom Elektrolyten durchtränkten Papiercylinder. Die Tropfelektrode nimmt ein Potential an, das mit dem des Hohlraumes identisch sein dürfte, sie giebt Resultate, welche um etwa 0·2 Volt von denen der ersten Methode abweichen; sie ist vom vorher erwähnten Einwande frei, dafür sind störende Ladungserscheinungen zu befürchten.

Wenn man den auf der Doppelschichtentheorie beruhenden Methoden zur Potentialbestimmung auf den Grund geht, wird man finden, dass auch sie das fragliche Potential aus elektrostatischen Fernwirkungen zu bestimmen suchen: die Trennungsfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyten wird als Dielektrikum gedacht, man sucht nun einen Zustand herbeizuführen, in dem die Leiter zu beiden Seiten der Trennungsfläche keinerlei Ladung besitzen. Dieser Zustand würde sich einstellen, wenn das Potential beiderseits gleich geworden ist.

Zum Schlusse der Abhandlung spreche ich Herrn Prof. Dr. Pfaundler, der mir die Durchführung der Experimente in seinem Institute gestattete, meinen Dank aus, ebenso habe ich Herrn Prof. Dr. Skraup, der mich vielfach mit Rat und That unterstützte, zu danken.

---

[1]) Bichat und Blondlot, Compt. rend. **99**, 1202. 1292 (1883), sowie auch Brown, Phil. Mag. (5) **33**, 532 (1892).

[2]) Exner Rep. **25**, 142 (1889); die erste Methode ist im Prinzip einer von Ayrton und Perry zu ähnlichen Zwecken benutzten nahe verwandt: Trans. Roy. Soc. **27**, 196 (1878); **1**, (1880).

Die Affinitätsgrössen der Ureïde und Isonitrosoderivate.

Von

P. A. Trübsbach.

Als im Jahre 1885 W. Ostwald seine Abhandlungen über organische Säuren veröffentlichte, wies er darauf hin, dass die von ihm untersuchte Parabansäure[1]) ein aussergewöhnliches Verhalten bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit zeigte, und sprach sich dahin aus, dass es von Interesse wäre, die Ionen dieser Säure festzustellen. Ausser dem Oxalylkarbamid ist nur noch das elektrische Verhalten der Oxalursäure und Violursäure aus der Reihe der Ureïde bekannt, und auch über die Stammsubstanzen dieser Körper ist mit Ausnahme des Guanidins in dieser Hinsicht nichts veröffentlicht worden.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. W. Ostwald, habe ich es übernommen, die scheinbare Abnormität der Parabansäure aufzuklären, und habe dieser Säure in möglichst genetischem Zusammenhange die übrigen wichtigsten Karbamidderivate angeschlossen.

Bezüglich der technischen Ausführung dieser Studie kann ich auf früher erschienene Abhandlungen hinweisen und teile nur kurz mit, dass die Messungen mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke bei einer Temperatur von 25° ausgeführt und die aufeinander folgenden Konzentrationen direkt im Messgefäss hergestellt wurden. Die Berechnung geschah in der von W. Ostwald vorgeschlagenen Weise: so bedeutet v das auf Liter bezogene Molekularvolum der untersuchten Lösung, μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v, m den Grad der Dissociation, k die Affinitätskonstante und μ_∞ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

Bevor an die Untersuchung der Ureïde herangegangen werden konnte, war es von Wichtigkeit, etwas näheres über die Leitfähigkeit der Stammsubstanzen zu wissen.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie **32**, 373.

Karbamid $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$.

v	μ_v
32	0·071
64	0·112
128	0·151
256	0·263

Thioharnstoff $CS\langle^{NH_2}_{NH_2}$.

v	μ_v
32	0·062
64	0·109
128	0·132
256	0·201

Da es nicht ausgeschlossen war, dass das Karbamid sich in verdünnten Lösungen allmählich zu Ammonkarbonat verseifte, so wurde eine $^1/_{32}$-normale Harnstofflösung in einem mit Paraffin ausgegossenen Glasgefäss aufbewahrt. Nach Verlauf von vier Wochen erwies es sich jedoch, dass die Leitfähigkeit sich nicht verändert hatte, ein Zeichen, dass dieselbe nicht dem etwaigen Ammonkarbonat, sondern dem Karbamid eigen ist. Wie das Ammoniak sich in wässeriger Lösung mit H_2O zu Ammoniumhydroxyd vereinigt und dementsprechend die Ionen NH_4 und OH besitzt, so wird man anzunehmen gezwungen sein, dem Karbamid eine ähnliche Dissociation zuzuschreiben in die Ionen $CO\langle^{NH_2}_{NH_3}$ und OH.

Aus den vorstehenden Messungen ergiebt sich, dass diese Körper wohl die geringste bis jetzt bekannte Leitfähigkeit besitzen, so dass die Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt werden musste, und habe ich dieselbe völlig in Abzug gebracht. Sie betrug im allgemeinen $1·5.10^{-6}$ bis $2·5.10^{-6}$, ging jedoch oft auch unter diesen Betrag zurück. Auf die Berechnung einer Konstanten musste erklärlicherweise verzichtet werden, da die Werte infolge ihrer Kleinheit keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können, eine Bedingung, die zur Feststellung der Affinitätsgrössen ein unbedingtes Erfordernis ist.

Das erste Derivat des Karbamids mit ringförmiger Verkettung der Atome ist das Methylenkarbamid $CO\langle^{NH}_{NH}\rangle CH_2$, ein Abkömmling des hypothetischen Methylglykols, das erhalten wurde aus Harnstoff und Chlormethylalkohol [1]). Infolge der Schwerlöslichkeit dieses Körpers konnte

[1]) Wiener Monatshefte 12, 94.

erst bei einer 2048-fachen Verdünnung begonnen werden, und hier zeigte sich, dass die Leitfähigkeit die dritte Dezimalstelle nicht überschritt, die Substanz also als Nichtelektrolyt anzusehen ist.

Etwas grösser erwies sich die Leitfähigkeit in dem fünfgliederigen Ringe des Äthylenkarbamids, erhalten[1]) durch 48stündiges Kochen von Äthylendiamin mit Diäthylkarbonat, Kochen der gebildeten Krystalle mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus heissem Wasser.

Äthylenkarbamid $CO\begin{matrix} \diagup NH.CH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown NH.CH_2. \end{matrix}$

v	μ_v
32	0·323
64	0·344
128	0·371
256	0·404

Körper von einer derartig eigentümlichen Leitfähigkeit sind bis jetzt nicht bekannt, sie tragen weder Säurecharakter, noch folgen sie der Ostwaldschen Valenzregel. Man dürfte es in dem vorliegenden Falle mit einem salzartigen Körper zu thun haben, ebenso wie mit dem folgenden Hydantoin, welches durch Erhitzen von Allantoin mit Jodwasserstoff hergestellt wurde[2]).

Hydantoin $CO\begin{matrix} \diagup NH.CH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown NH.CO. \end{matrix}$

v	μ_v
32	0·081
64	0·092
128	0·102
256	0·120

Werden beide Methylengruppen im Äthylenkarbamid durch Karbonylgruppen ersetzt, so resultiert die Parabansäure, welche durch Oxydation der Harnsäure mit NHO_3 erhalten wurde[3]). Verschiedene Lösungen gaben völlig abweichende Werte von denen, die Prof. Ostwald gefunden hatte, und stimmten auch unter sich nicht überein, je nachdem die Lösungen längere oder kürzere Zeit gestanden hatten. Der Grund hierfür ist, dass die Parabansäure in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten wird, wie es sich aus den nachstehenden Untersuchungen ergiebt.

---

[1]) Lieb. Ann. **232**, 227.
[2]) Lieb. Ann. **130**, 158.
[3]) Lieb. Ann. **26**, 285.

Ich nahm nicht umkrystallisierte Parabansäure, d. h. ich befreite das bei der Oxydation der Harnsäure erhaltene Produkt durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Salpetersäure. Um ganz sicher zu gehen, wurden von diesem Präparat zwei N-Bestimmungen gemacht.

	ber.	gef.
I.	24·56%	24·70%
II.		24·63.

Lösungen aus einer derartig behandelten Parabansäure gaben, wenn die Zeit zum Lösen und Messen 20 Minuten nicht überschritt, folgende Werte:

Parabansäure $CO\begin{matrix} \diagup NH.CO \\ \quad\ \ | \\ \diagdown NH.CO. \end{matrix}$

v	μ_v
32	3·9
64	4·4
128	5·7
256	7·2
512	9·0
1024	10·8

Dass diese Resultate absolut genau sind, ist ausgeschlossen, denn einesteils durfte der Temperaturausgleich mit dem Thermostaten nicht abgewartet werden, damit der Körper möglichst unzersetzt gemessen wurde, und auf der anderen Seite ist es sicher, dass sofort, namentlich unter Einfluss des elektrischen Stromes, die Hydratisierung beginnt. Immerhin geben, da die Fehler auf zwei entgegengesetzten Seiten stehen und sich möglicherweise nahezu kompensieren, die Zahlen Aufschluss über das chemische Wesen der Parabansäure.

War jedoch die Säure aus Wasser umkrystallisiert worden, so erhöhte sich die Leitfähigkeit ganz bedeutend. Ich untersuchte ferner ein Präparat aus der chemischen Fabrik von Dr. H. König hier und eines, das ich in der Sammlung des hiesigen Laboratoriums vorfand. Dieses letztere gab, bereits gespalten, folgende Werte:

v	μ_v
32	76·8
64	82·0
128	86·2
256	89·1
512	92·3
1024	95·6

Parabansäure von Dr. H. König.

v	μ_v
32	110·2
64	115·0
128	118·7
256	121·2
512	125·3
1024	130·0

Beide Präparate waren bereits gespalten, was durch eine Stickstoffbestimmung an dem zweiten auch chemisch bestätigt wurde.

	ber.	gef.
für Parabansäure	24·56%	21·12%.

Um den Endzustand der Parabansäure, d. h. ein Produkt, das völlig hydrolytisch gespalten war, zu erhalten, wurde die Lösung einige Tage in einer Platinschale unter geschmolzenem Paraffin auf 100° erhitzt, bis sich keine Änderung mehr in der Leitfähigkeit ergab.

Parabansäure (Endzustand):

v	μ_v	
32	186·0	
64	209·5	
128	224·9	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 56·3$
256	233·2	
512	239·5	
1024	242·3	

Es können bei der Hydratisierung zwei Möglichkeiten eintreten, erstens kann die Parabansäure nur ein Molekül H_2O aufnehmen, dann entsteht die Oxalursäure, oder zweitens unter Aufnahme von zwei Molekülen H_2O in das Karbamidoxalat übergehen. Beide Körper wurden synthetisch hergestellt und gemessen. Das letztgenannte wurde erhalten durch Vermischen äquivalenter Mengen Oxalsäure und Karbamid und Umkrystallisieren des relativ schwer löslichen Niederschlages.

Karbamidoxalat $(COOH)_2CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$

v	μ_v	
32	185·6	
64	209·2	
128	224·9	
256	233·2	$\Delta = 56·1$
512	239·0	
1024	241·7	

Die Oxalsäure entsteht beim Behandeln von unzersetzter Parabansäure mit $Ba(OH)_2$-Lösung und Zersetzen des gebildeten oxalursauren Calciums als feines krystallinisches Pulver.

Oxalursäure $CO<^{NH_2}_{NH.CO.COOH}$

v	μ_v	
32	88·38	
64	98·8	
128	108·8	$\Delta = 56·12$
256	120·0	
512	132·2	
1024	144·5	

Ob diese Werte Anspruch auf absolute Genauigkeit haben, ist fraglich, obgleich das Präparat als rein bezeichnet werden muss, denn eine N-Bestimmung ergab:

berechnet	gefunden
21·36 %	21·57 %

Die Oxalursäure zersetzt sich nämlich wie die um ein Molekül H_2O ärmere Parabansäure unter Aufnahme von Wasser. Ihr Endzustand ist, wie experimentell nachgewiesen wurde, der gleiche wie der der Parabansäure. Auch hier bildet sich Karbamidoxalat.

Nicht nur die freie Oxalursäure, sondern auch ihre Salze zerfallen unter Wasseraufnahme in Oxalate, so wurden beim Vermischen äquivalenter Mengen Oxalursäure mit $^1/_{32}$-norm. $NaOH$-Lauge und Messen dieses vermeintlichen Natriumoxalurates folgende Zahlen gefunden:

v	μ_v	
32	168·2	
64	183·4	
128	193·4	$\Delta = 45·2$
256	201·9	
512	207·2	
1024	213·4	

Statt 10 zeigt Δ den abnormen Wert 45·2, eine Erscheinung, die bei einer einbasischen Säure auf chemische Veränderung hinweist, was auch dadurch bestätigt wurde, dass dieselben Resultate erhalten wurden, wenn man äquivalente Mengen Oxalsäure, Karbamid in $^1/_{32}$-norm. Natronlauge löst.

$$\begin{array}{l} COONa \\ COOH.CO<^{NH_2}_{NH_2} \end{array}$$

v	μ_v	
32	167·5	
64	182·8	
128	192·9	$\Delta = 45·7$
256	201·5	
512	206·8	
1024	213·2	

Aus den bisher mitgeteilten Zahlenwerten ergiebt sich, dass die Parabansäure sich in wässeriger Lösung zersetzt und zwar zu Karbamidoxalat, dessen elektrisches Leitungsvermögen mit dem des Endzustandes der Parabansäure übereinstimmt. Trotz zahlreicher Messungen ist es mir jedoch nicht gelungen, bei noch nicht völlig gespaltener Parabansäure eine Leitfähigkeit zu finden, wie sie der Oxalursäure zukommt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die Parabansäure, sobald sie hydrolytisch gespalten wird, sofort 2 Moleküle H_2O aufnimmt, während die Bildung der Oxalursäure, d. h. die Aufnahme von nur 1 Mol. H_2O nur durch die Vermittelung von basisch reagierenden Körpern zustande kommt, wobei die entsprechenden Oxalurate entstehen, die jedoch nur im festen Zustande existieren, im gelösten jedoch sich unter Wasseraufnahme zu Oxalaten und Harnstoff umsetzen. Die Parabansäure ist also ein salziger, neutral reagierender Körper, der sich leicht hydrolytisch spaltet und dann stark sauer reagiert auf Kosten der entstandenen Oxalsäure. Auf diesem Vorgange beruhen die Angaben sämtlicher Lehrbücher, die Parabansäure sei eine starke Säure, was aber auch dadurch widerlegt wird, dass ihre Salze nur in alkoholischer Lösung bestehen können. Es wäre meiner Ansicht nach richtig und zweckentsprechend, den Namen Parabansäure fallen zu lassen und durch die Bezeichnung Oxalylharnstoff zu ersetzen.

Dieselben Vorgänge wie bei der eben untersuchten Säure spielen sich auch bei der Methylparabansäure ab, wenn auch bedeutend langsamer. Erhalten wurde dieselbe durch Oxydation von Theobromin mit Chromsäuremischung[1]). Eine sofort untersuchte Lösung ergab:

Methylparabansäure $CO\langle{}^{NH-CO}_{N(CH_3)CO}$.

v	μ_v
32	2·55
64	3·16
128	3·79
256	4·46
512	5·08
1024	6·02

Der Endzustand, das Methylkarbamidoxalat, wurde durch längeres Erhitzen einer Methylparabansäurelösung und synthetisch durch Vermischen äquivalenter Mengen Methylkarbamid und Oxalsäure dargestellt. Auch hier stimmen die Messungen überein.

---

[1]) Wiener Monatshefte 2, 95.

Methylkarbamidoxalat $(COOH)_2CO<\begin{smallmatrix}NH(CH_3)\\NH_2\end{smallmatrix}$

v	μ_v	
32	176·6	
64	197·0	
128	211·4	$\Delta = 52·1$
256	219·0	
512	224·8	
1024	228·7	

Methylkarbamidoxalat (synthetisch):

v	μ_v	
32	176·1	
64	196·9	
128	211·1	$\Delta = 52·0$
256	218·6	
512	224·5	
1024	228·1	

Durch Oxydation des Koffeïns mit Chromsäuremischung entsteht die Dimethylparabansäure[1]), die in wässeriger Lösung äusserst beständig ist und sich auch beim Erhitzen nicht zersetzt.

Dimethylparabansäure $CO<\begin{smallmatrix}N(CH_3).CO\\|\\N(CH_3).CO\end{smallmatrix}$.

v	μ_v
32	0·33
64	0·39
128	0·49

Die nach dem Michaelschen Verfahren[2]) erhaltene Imidoparabansäure konnte leider nicht zu diesen Messungen herzugezogen werden, da sie sich völlig unlöslich erwies.

Dagegen zeigte sich die Thioparabansäure für unsere Zwecke verwendbar; sie wurde dargestellt[3]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Thioharnstoff und Oxalsäureester. In ihrem chemischen Verhalten zeigte sie sich dem Oxalylkarbamid sehr ähnlich, doch treten noch Komplikationen ein. Löst man die Thioparabansäure in kaltem Wasser und misst sofort, ohne den Temperaturausgleich des Thermostaten mit der Lösung abzuwarten, so erhält man folgende Resultate, die in ihrer Grössenordnung einigermassen mit derjenigen der Methylparabansäure übereinstimmen.

Thioparabansäure $CS<\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\NH.CO\end{smallmatrix}$.

v	μ_v
64	2·4
128	2·6
256	3·1
512	4·1
1024	5·7

[1]) Wien. Monatsh. **2**, 88. [2]) Journ. f. pr. Chem. **49**, 35. [3]) Ibid. **49**, 35.

Macht man darauf sofort von derselben Lösung eine zweite Messung, so hat die Leitfähigkeit abgenommen.

v	μ_v
64	2·4
128	2·5
256	2·7
512	2·9
1024	3·2

Die Erklärung für diesen Vorgang dürfte, wenn auch der Beweis nicht geliefert werden kann, vielleicht in folgendem zu suchen sein: Die Thioparabansäure besitzt im festen und frisch gelösten Zustande die normale Strukturformel $CS\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}$ (die beiden CO-Gruppen durch einen Strich verbunden), dahin verweist die Ähnlichkeit der Zunahme in der elektrischen Leitfähigkeit mit der der Methylparabansäure, die zweifellos normale Struktur besitzt. Bleibt jedoch die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, so treten molekulare Umlagerungen ein, die höchstwahrscheinlich der tautomeren Strukturformel des Thioharnstoffs entsprechen, so dass dann die Thioparabansäure die Formel $HN\cdot C\langle{NH\cdot CO \atop S-CO}$ (die beiden CO-Gruppen durch einen Strich verbunden) beansprucht. Diese Untersuchungen werden sehr durch die Zersetzlichkeit des Präparates erschwert, weshalb auch mehr als 10 Messungen nach dieser Richtung gemacht werden mussten.

Der Endzustand, das Thiokarbamidoxalat, wurde durch tagelanges Erhitzen der Lösung erhalten:

Thiokarbamidoxalat $(COOH)_2.CS(NH_2)_2$

v	μ_v
32	257·8
64	293·0
128	315·5
256	339·4
512	348·6
1024	357·4

Direkt wurde dasselbe Resultat erreicht durch Vermischen äquivalenter Mengen Oxalsäure und Thioharnstoff:

v	μ_v
32	258·9
64	292·7
128	314·2
256	338·5
512	348·7
1024	358·1

Dem genetischen Zusammenhange nach schliesst sich den Parabansäuren die Barbitursäure an. Hergestellt wurde dieselbe durch Erhitzen

von Malonsäure und Karbamid unter Einwirkung von Phosphoroxychlorid[1]) und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser.

Barbitursäure $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CH_2$

v	μ_v	m	$100\,k$
32	19·47	0·05438	0·00977
64	27·20	0·076	0·00976
128	38·00	0·1061	0·00983
256	52·60	0·1464	0·00981
512	77·7	0·2171	0·00975
1024	97·0	0·27095	0·00983

$\mu_\infty = 358$ $100\,k = 0·00979$

Die Lösungen bleiben beim Erhitzen, sowie längerem Stehen vollkommen konstant, zersetzen sich also nicht, wie die Parabansäuren. Die Barbitursäure wird von den Autoren als zweibasische Säure angegeben, die jedoch mit Vorliebe saure Salze liefert. Im nachfolgenden gebe ich die äquivalenten Leitfähigkeiten der beiden *Na*-Salze, die durch Vermischen von $^1/_{32}$-norm. Natronlauge mit Barbitursäure erhalten wurden.

Natriumbarbiturat $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CHNa$

v	μ_v	
32	64·5	
64	68·6	
128	70·2	$\Delta = 10·0$
256	71·9	
512	73·5	
1024	74·5	

Dinatriumbarbiturat $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CNa_2$

v	μ_v	
32	92·0	
64	104·5	
128	114·3	$\Delta = 31·0$
256	119·7	
512	121·0	
1024	123·0	

Hieraus ergiebt sich, dass die Barbitursäure nur mit einem Molekül einer Base normale Salze zu liefern vermag, bei Zutritt eines zweiten Moleküls jedoch ist das zweite *H*-Atom nicht stark genug, dieses zu neutralisieren, so dass Hydrolyse eintritt, was sowohl durch die alkalische Reaktion, sowie durch den Wert für Δ bewiesen wird.

[1]) Bull. de la société chim. de Paris **31**, 146.

Es war interessant, die der Barbitursäure isomere Isobarbitursäure $CO\langle{NH\cdot CH \atop NH\cdot CO}\rangle C.OH$ zu messen und ihre Affinitätsgrösse zu bestimmen. Leider musste davon abgesehen werden, da dieselbe trotz vielfacher Versuche nie vom *Sn*[1]) zu befreien war, dessen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit sich nicht berechnen lässt. Diese Erscheinung wurde mir von Herrn Prof. Behrend bestätigt, der zuerst diesen Körper hergestellt hat.

Durch Einführung einer Nitrogruppe in die Barbitursäure entsteht die Nitrobarbitursäure, die erhalten wurde durch Oxydation der Violursäure[2]) oder direkte Nitrierung[3]). Die freie Säure bildet völlig farblose Krystalle, ihre Lösung dagegen besitzt eine intensiv gelbe Farbe, welche den freien $CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$-Ionen zukommt. Eine Zunahme der Farbenintensität konnte nicht beobachtet werden bei verdünnteren Lösungen, da, wie sich aus den Messungen ergiebt, die Säure bei schon starker Konzentration fast völlig in ihre Ionen zerfallen ist so dass eine wesentliche relative Vermehrung derselben nicht mehr eintreten kann.

Nitrobarbitursäure $CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.NO_2$.

v	μ_v
32	315·6
64	326·7
128	331·0
256	333·2
512	335·4
1024	338·2

Wie alle starken Säuren giebt auch die Nitrobarbitursäure keine Konstante. Entgegen der Ansicht mancher Autoren ist sie eine einbasische Säure, welches Resultat sich aus der Leitfähigkeit des *Na*-Salzes ergiebt.

Natriumnitrobarbiturat $CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C.Na.NO_2$.

v	μ_v	
32	66·95	
64	71·14	
128	73·48	Δ = 10·1
256	74·97	
512	76·45	
1024	77·05	

[1]) Lieb. Ann. **251**, 239.
[2]) Lieb. Ann. **130**, 140.
[3]) Lieb. Ann. **127**, 209.

Die Dichlorbarbitursäure erhält man durch Oxydation von Dichloroxymethyluracil mit Salpetersäure[1]). Die Lösung zersetzt sich und muss deswegen sehr schnell untersucht werden. Aus diesem Grunde haben diese Werte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit.

Dichlorbarbitursäure $CO<{NH.CO \atop NH.CO}>CCl_2$.

v	μ_v	m	$100k$
64	8·39	0·0234	0·00175
128	11·60	0·0324	0·00169
256	16·00	0·0448	0·00164
512	23·10	—	—
1024	29·3	—	—

$\mu_\infty = 358$, $100k = 0·00175$ (?).

Die analoge Dibrombarbitursäure wurde, um Oxydation zu vermeiden, dargestellt durch zweitägiges Erhitzen von Barbitursäure in *Br*-haltigem Chloroform. Bezüglich der Lösung und Beurteilung der Messungen gilt dasselbe wie für die Dichlorbarbitursäure.

Dibrombarbitursäure $CO<{NH.CO \atop NH.CO}>CBr_2$.

v	μ_v	m	$100k$
64	5·90	0·0165	0·00086
128	8·28	0·0231	0·00085
256	11·40	0·03185	0·00081
512	17·10	—	—
1024	24·20	—	—

$\mu_\infty = 358$. $100k = 0·00086$ (?).

Ersetzt man in der Barbitursäure ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Hydroxyl, so resultiert die Dialursäure, die man durch Reduktion von Alloxan mit *Sn* und Salzsäure[2]) erhält. Um Oxydation zu vermeiden, wurde das Wasser, in dem der Körper gelöst werden sollte, unter Erhitzen durch einen kräftigen Wasserstoffstrom vom Sauerstoff befreit. Trotz dieser Vorsichtsmassregel nahm die Leitfähigkeit, wie man auf der Wheatstoneschen Brücke ersah, von Sekunde zu Sekunde ab, so dass die Messungen sehr beschleunigt werden mussten, ohne dass der Temperaturausgleich abgewartet werden konnte. Aus diesem Grunde darf man den Zahlen keinen allzu hohen Wert beimessen, zumal die Konstante rapid abnimmt, was auf eine chemische Veränderung der Säure schliessen lässt.

---

[1]) Lieb. Ann. **236**, 64.
[2]) Ibid. **26**, 276.

Dialursäure $CO<^{NHCO}_{NHCO}>CHOH$.

v	μ_v
128	51·5
256	55·4
512	60·3
1024	67·7

Wurde das Lösungswasser nicht vom Sauerstoff befreit, so nahm das Leitungsvermögen mit steigender Verdünnung ab und näherte sich dem Werte für das Alloxan (s. S. 721).

v	μ_v
128	34·9
256	33·8
512	30·3
1024	25·5

Die Oxydation ist nicht nur dem Atmosphärsauerstoff zuzuschreiben, sondern zum grossen Teil den mit *Pt*-Mohr überzogenen Elektroden.

Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim Alloxantin, nur etwas weniger energisch.

Alloxantin.

v	μ_v
256	46·4
512	46·1
1024	45·0

Was von der oben erwähnten Isobarbitursäure mitgeteilt wurde, gilt auch von der Isodialursäure[1]), denn auch diese konnte nicht von dem *Sn* befreit werden, das bei seiner Reduktion aus Nitrouracil verwandt worden war, und musste aus diesem Grunde von einer Veröffentlichung der Messungen abgesehen werden. Doch scheint die Isodialursäure sich bedeutend langsamer zu oxydieren als ihr Isomeres.

Der Barbitursäure und der Dialursäure schliessen sich die Alloxane an; bei ihnen ist analog den Parabansäuren der Säurecharakter völlig verschwunden und stellen wie diese salzartige Körper dar.

Das Alloxan, durch Oxydation der Harnsäure mit NHO_3 [2]) erhalten, ist äusserst schwer als völlig reines Produkt zu gewinnen, da schon die geringste organische Verunreinigung zu Alloxantin und Dialursäure reduziert. Ebenso viel Schwierigkeit bietet die Bestimmung des H_2O-Gehaltes, weswegen das Präparat im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

---

[1]) Lieb. Ann. 251, 242. [2]) Lieb. Ann. **26**, 256.

Alloxan $CO\!<\!\begin{smallmatrix}NHCO\\NHCO\end{smallmatrix}\!>\!CO$.

v	μ_v
32	16·6
64	17·9
128	19·4
256	21·6
512	24·1
1024	25·2

Das Methylalloxan wurde dargestellt durch Oxydation von Theobromin[1]) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, Reduktion zu Dimethylalloxantin mit Hilfe von H_2S, und Oxydation desselben mit Salpetersäure.

Methylalloxan $CO\!<\!\begin{smallmatrix}N(CH_3)CO\\N\ -\ CO\end{smallmatrix}\!>\!CO$.

v	μ_v
32	9·33
64	11·01
128	12·33
256	15·6
512	17·9
1024	18·8

Das Dimethylalloxan[2]) wurde nach folgendem Verfahren, das sich als fast quantitativ ergab, erhalten. Ich löste Koffeïn in verdünnter Salzsäure, gab Kaliumchlorat zu und leitete einen ziemlich kräftigen Strom Kohlensäure durch die Lösung, wodurch überschüssiges Cl entfernt und zu weit gehende Oxydation vermieden wurde. Bald fiel das Tetramethylalloxantin aus, das abfiltriert und mit Salpetersäure in Dimethylalloxan übergeführt wurde.

Dimethylalloxan $CO\!<\!\begin{smallmatrix}N(CH_3)CO\\N(CH_3)CO\end{smallmatrix}\!>\!CO$.

v	μ_v
32	7·5
64	8·85
128	10·54
256	13·92
512	15·24
1024	16·10

Den Schluss aus der Reihe der Ureïde macht das Methyluracil mit seinen zahlreichen Substitutionsprodukten. Dasselbe entsteht nach der Vorschrift von Behrend[3]) durch Kondensation des Acetessigesters mit Karbamid und Verseifen des anfänglich gebildeten Uramido-β-Kroton-

[1]) Wiener Monatshefte **3**, 108.

[2]) Wiener Monatshefte **3**, 96; Lieb. Ann. **215**, 257.

[3]) Lieb. Ann. **229**, 5.

säureäthylesters. Das Produkt wurde öfters aus Wasser umkrystallisiert. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde völlig abgezogen, in der Erwägung, dass bei der geringen Konzentration der Ionen diese sich kaum merklich beeinflussen können, und ist diese Ansicht durch die erhaltene Affinitätskonstante bestätigt worden.

Methyluracil $CO\langle\begin{matrix} NH.C(CH_3) \\ NHCO \end{matrix}\rangle CH.$

v	μ_v	m	$100k$
64	0·1937	0·000553	0·00000048
128	0·2714	0·000775	0·00000047
256	0·4142	0·00118	0·00000044
512	0·5371	0·001537	0·00000046
1024	0·8685	0·00248	0·00000060

$100k = 0{\cdot}00000046.$

Das Thiomethyluracil wurde dargestellt durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Thiokarbamid und Acetessigester[1]). Infolge der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit konnten, wie auch bei einigen der folgenden Präparate, nur zwei Messungen gemacht werden.

Thiomethyluracil $CS\langle\begin{matrix} NH.C(CH_3) \\ NH.CO \end{matrix}\rangle CH.$

v	μ_v	m	$100k$
512	1·702	0·00493	0·0000047
1024	2·353	0·00661	0·0000043

Es war interessant, bei einer derartig wenig freie Ionen enthaltenden Säure ein Salz derselben zu messen, um zu sehen, inwieweit sie imstande wäre, normale Salze zu bilden. Zu diesem Zwecke wurden äquivalente Mengen Thiomethyluracil und Natron in Alkohol gelöst, eingedampft und das erhaltene Produkt nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz bestand aus kleinen, sich zu einer wollartigen Masse verfilzenden Nädelchen. Die Messungen ergaben:

Thiomethyluracilnatrium.

v	μ_v	
32	241·0	
64	269·2	
128	290·9	$\Delta = 105{\cdot}3$
256	314·1	
512	336·1	
1024	346·3	

Das Salz ist also sehr stark hydrolytisch gespalten.

---

[1]) Lieb. Ann. **236**, 3.

Die Hydrolyse durch Zusatz von Thiomethyluracil zurückzudrängen, wie Bredig[1]) dies beim Anilinhydrochlorid gezeigt hat, scheitert von vornherein an der Schwerlöslichkeit des Präparates.

Fast gleich stark, wie die eben behandelte Säure, in Ionen gespalten erwies sich das Imidomethyluracil. Dasselbe wurde sowohl nach dem Michaelschen Verfahren[2]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetessigester und Guanidinrhodanid erhalten, als auch nach der Angabe von Jäger[3]) durch Erhitzen von Guanidinkarbonat mit Acetessigester. Die letztere Darstellungsweise lieferte bei weitem bessere Ausbeuten, sowie ein reineres Präparat. Eines Phänomens möchte ich an dieser Stelle gedenken, das wohl noch unbekannt ist. Ich löste behufs Umkrystallisierens das nach der ersten Methode dargestellte Imidomethyluracil in heissem Wasser und stellte die Lösung unvermittelt ins Freie, wo die Temperatur unter 0° lag. Nach einer Stunde war die Lösung zu einer durchsichtigen gelatineartigen Masse erstarrt, die sich aus der Krystallisierschale herausnehmen liess, sich jedoch, in die Wärme gebracht, allmählich trübte unter Abscheidung winzig kleiner Krystalle des gelösten Körpers.

Imidomethyluracil $CNH\langle{NH.C(CH_3) \atop NH.CO}\rangle CH.$

v	μ_v	m	$100k$
128	0·7585	0·00216	0·0000037
256	1·0664	0·00305	0·0000036
512	1·572	0·00449	0·0000039
1024	2·199	0·00628	0·0000039

$100k = 0·0000038.$

Durch Substitution des Methinwasserstoffs des Methyluracils durch Halogen resultiert das Brom- und Chlormethyluracil. Das erstere wurde erhalten durch Reduktion[4]) von Dibromoxymethyluracil mit Alkohol als schwerlösliches krystallinisches Pulver.

Brommethyluracil $CO\langle{NH.C(CH_3) \atop NHCO}\rangle CBr.$

v	μ_v	m	$100k$
512	1·305	0·003666	0·0000026
1024	1·80	0·005337	0·0000025

Chlormethyluracil, gewonnen durch Behandeln von Dichloroxymethyluracil mit Zinnchlorür[5]) gab folgende Werte:

---

[1]) Diese Zeitschr. **13,** 215.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **49,** 41. [3]) Lieb. Ann. **262,** 366.
[4]) Lieb. Ann. **236,** 58. [5]) Lieb. Ann. **236.** 61.

Chlormethyluracil $CO\langle{NH.C(CH_3) \atop NH.CO}\rangle CCl$.

v	μ_v	m	$100k$
512	1·50	0.004117	0·0000033
1024	2·04	0·00575	0·0000032

Noch stärker dissociiert sind die Nitroderivate des Uracils. Das Nitromethyluracil wurde erhalten durch Auflösen von Methyluracil[1]) in einem Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei keine Gasentwickelung auftreten darf.

Nitromethyluracil $CO\langle{NH.C(CH_3) \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$.

v	μ_v	m	$100k$
512	5·19	0·0148	0·000043
1024	6·45	0·0184	0·000042

Wird die Methylgruppe in diesem Körper zu Karboxyl oxydiert, so entsteht die Nitrouracilkarbonsäure, deren Darstellung im reinen Zustande jedoch in der Litteratur nicht angegeben war, so dass ich gezwungen war, dieselbe nach eigenem Verfahren zu gewinnen. Methyluracil wurde zu diesem Zwecke mit NHO_3 und H_2SO_4 auf 80° erhitzt[2]), das Gemisch abgekühlt, wobei es zum Teil erstarrte. Dieser Krystallbrei wurde dann auf frische Thonplatten gebracht, um die Mineralsäuren einzusaugen, das trockene Krystallpulver in wenig Alkohol gelöst, von etwas unlöslichem Nebenprodukt abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure auskrystallisiert. Das Verfahren wurde noch mehrmals mit Alkohol wiederholt und die Säure zuletzt aus kaltem Wasser zum Auskrystallisieren gebracht. Ihre Lösung war völlig klar und gab keine Reaktion auf H_2SO_4.

Nitrouracilkarbonsäure $CO\langle{NH.C \text{—} COOH \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$.

v	μ_v
32	318·7
64	331·0
128	339·6
256	344·2
512	346·5
1024	349·6

---

[1]) Lieb. Ann. **240,** 3.
[2]) Lieb. Ann. **251,** 238.

Die Säure ist sogar noch stärker als die Nitrobarbitursäure, was der noch hinzugetretenen Karboxylgruppe zuzuschreiben ist. Um ihre Basizität zu bestimmen, wurden die beiden *Na*-Salze gemessen:

Nitrouracilkarbonsaures Natrium $CO{<}^{NH.\,C\;\;-COONa}_{NHCO{>}C.NO_2}$.

v	μ_v	
32	71·1	
64	80·3	
128	85·0	$\Delta = 28{\cdot}3$
256	90·0	
512	96·4	
1024	99·4	

Nitrouracilkarbonsaures Dinatrium $CO{<}^{NH\,.\;C\;\;-COONa}_{NNa.CO{>}CNO_2}$.

v	μ_v	
32	81·3	
64	87·4	
128	92·1	$\Delta = 18{\cdot}6$
256	94·4	
512	97·2	
1024	99·9	

Die Nitrouracilkarbonsäure ist, wie sich aus dem Wert für Δ ergiebt, eine zweibasische Säure.

Durch Erhitzen ihres sauren Kalisalzes auf 130° verliert sie CO_2 und es bleibt das Nitrouracilkalium[1]) zurück. Dieses wurde mit *HCl* zersetzt und das freie Nitrouracil mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, bis das Produkt fast weiss ausfiel.

Nitrouracil $CO{<}^{NH.CH}_{NHCO}{>}CNO_2$.

v	μ_v	m	$100k$
128	7·20	0·0202	0·000325
256	10·20	0·02844	0·000325
512	14·24	0·040	0·000325
1024	20·00	0·05618	0·000327

$\mu_\infty = 356.$ $100k = 0{\cdot}000325.$

Die Gruppe des Uracils bietet nach den gewonnenen Resultaten einen vorzüglichen Anhalt, den Einfluss der Substitution zu beurteilen. Wie Einführung von Methyl die Dissociation erniedrigt (siehe Nitromethyluracil und Nitrouracil), so erhöht dieselbe Schwefel und Halogen, Imid- und Nitrogruppe. Tritt noch zu der letzteren Karboxyl, so re-

[1]) Lieb. Ann. **236**, 50.

sultiert eine Säure, deren Salze selbst nicht durch die stärkst dissociierten Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, zerlegt werden (siehe Darstellung des nitrouracilkarbonsauren Kaliums).

Isonitrosoderivate.

Von Isonitrosoderivaten sind bis jetzt nur wenige Vertreter untersucht worden, und war es von Interesse zu sehen, wie weit diese in Ionen gespalten sind. Zunächst wurde das Acetoxim gemessen, erhalten aus Aceton und Hydroxylamin [1]):

Acetoxim $(CH_3)_2C:NOH$.

v	μ_v
32	0·067
64	0·089
128	0·12
256	0.17

Auf Grund dieser Zahlen ist der Körper so schwach dissociiert, dass er fast als Nichtelektrolyt anzusehen ist.

Etwas stärker erwies sich das Phenylmethylketoxim, dargestellt aus Hypnon durch Behandeln mit Hydroxylamin [2]):

Phenylmethylketoxim $(C_6H_5)(CH_3)C:NOH$.

v	μ_v	m	$100k$
128	0·24	0·000686	0·00000037
256	0·34	0·00097	0·00000037
512	0·53	0·001514	0·00000037
1024	0·68	0·001945	0·00000037

$100k = 37.10^{-9}$.

Das Diphenylketoxim zeigte sich völlig unlöslich für die in Betracht kommenden Konzentrationen, dasselbe Resultat ergab sich leider auch beim Tolylphenylketoxim.

Infolge dieser wenig einladenden Resultate wurden weitere Ketoxime nicht dargestellt und auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht, da zu erwarten stand, dass ihre Dissociation nicht die der erwähnten erheblich überschreitet.

Bedeutend besser jedoch leiten die Isonitrosoderivate des Chinons und der beiden Naphtochinone.

Das Chinonoxim wurde gewonnen durch Behandeln von Phenol mit salpetriger Säure [3]). Das zum grossen Teil schon verharzte Produkt

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1324.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 656.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 967.

wurde in kochendem Wasser gelöst und mit Tierkohle geschüttelt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation krystallisierte das Chinonoxim in Form grünlichgrauer Blättchen aus, die sich in kaltem Wasser zu einer klaren, gelben Flüssigkeit lösten, deren Farbe den $C_6H_4.O.NO$-Ionen zukommt.

Chinonoxim $C_6H_4.O.NOH$.

v	μ_v	m	$100k$
128	3·48	0·009775	0·000075
256	4·78	0·01342	0·000071
512	6·56	0·01843	0·000067
1024	9·20	0·02584	0·000067

$\mu_\infty = 356.$ $100k = 0·000075.$

Dass die Affinitätsgrösse ziemlich abnimmt, dürfte in chemischer Zersetzung seine Begründung finden.

Dem Chinonoxim ähnlich ist das α-Nitroso-α-Naphtol, welches dargestellt wurde durch Einwirkung von Zinkchlorid und Natriumnitrit auf α-Naphtol[1]). Das Oxim musste aus heissem Wasser umkrystallisiert werden, um es von verharzten Bestandteilen zu trennen, und bildete dann feine, fast farblose Nädelchen.

α-Nitroso-α-Naphtol $C_{10}H_6.O.NOH$.

v	μ_v	m	$100k$
1024	5·67	0·01595	0·000026
2048	8·00	0·02247	0·000026

Das α-Nitroso-β-Naphtol und das β-Nitroso-α-Naphtol wurden erhalten durch Erhitzen von β-Naphtol mit $ZnCl_2$ und $NaNO_2$, und ihre Trennung und Reinigung nach Ber. **17**, 2590 ausgeführt. Vor dem Lösen mussten auch diese noch aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden, um harzige Produkte zu entfernen. Beide Isonitrosonaphtole ergaben dieselben Leitfähigkeiten:

α-Nitroso-β-Naphtol $C_{10}H_6.O.NOH$.

v	μ_v	m	$100k$
512	1·35	0·00357	0·0000025
1024	1·80	0·00514	0·0000026

β-Nitroso-α-Naphtol $C_{10}H_6.O.NOH$.

v	μ_v	m	$100k$
512	1·36	0·0036	0·0000025
1024	1·81	0·00516	0·0000026

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 705.

Dass zwei Isomere dieselbe Affinitätskonstante besitzen, ist nicht gewöhnlich, in dem vorliegenden Falle jedoch zu erklären, denn bei beiden Isonitrosonaphtolen ist die Nitroso- und die Karbonylgruppe benachbart, so dass es gleichgültig ist, welche von beiden sich in α- oder β-Stellung befindet. Beim α-Nitroso-α-Naphtol und beim Chinonoxim dagegen stehen sich diese Gruppen in Parastellung gegenüber, und diese Ähnlichkeit bedingt auch eine übereinstimmende Leitfähigkeit, die jedoch beim α-Nitroso-α-Naphtol durch den grösseren Atomkomplex herabgedrückt wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, und bitte ich an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, für seine wohlwollenden Ratschläge meinen Dank entgegennehmen zu wollen. Ebenso sei hier der liebenswürdigen Unterstützung der Herren Dr. J. Wagner, Dr. M. Le Blanc und Dr. Th. Paul gedacht.

Über die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol.

Von

G. Bodländer.

In einer früheren Mitteilung[1]) hatte ich gezeigt, dass die Löslichkeit einiger in Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol sich durch die Relation ausdrücken lässt:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{konst.}$$

Hierbei bedeuten W und S die in 100 ccm der Lösung enthaltenen Mengen Wassers und gelösten Stoffes in Gramm. Die Relation wurde an Lösungen von Rohrzucker, Kalium- und Natriumchlorid, Kalium- und Natriumnitrat und Ammonsulfat geprüft. Kürzlich haben A. F. Holleman und A. C. Antusch[2]) die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Alkohol und Wasser untersucht und in drei Fällen die Anwendbarkeit meiner Formel geprüft. Das Trinitrobenzol vom Schmelzpunkt 123° ist in Alkohol löslich, in Wasser kaum in Spuren löslich, und es ergiebt sich bei demselben, dass, wenn man für W die in 100 ccm enthaltene Menge Alkohol in Gramm einsetzt, die Werte von $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ die Grössen besitzen:

63·6 67·9 72·5 76·4 80·2 79·6 80·2 75·9

Diese Werte sind allerdings nicht konstant, zeigen aber unregelmässige Schwankungen um den Mittelwert; die Abweichungen lassen sich bei der geringen Löslichkeit des Trinitrobenzols (1·82—0·24 g in 100 ccm der Lösung) leicht durch kleine Versuchsfehler erklären.

Ganz ungeeignet zur Prüfung der Formel sind die Versuche mit Benzamid. Dieser Stoff ist sowohl in Alkohol (12·05 g in 100 ccm der Lösung) als in Wasser (1·34 g in 100 ccm der Lösung) löslich, und es lässt sich auf ihn nicht die Formel anwenden, die für Stoffe aufgestellt wurde, die nur in einer der Flüssigkeiten des Gemisches löslich sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 308—322 (1891); vgl. diese Zeitschr. **7**, 358—366 (1891).

[2]) Études sur la solubilité de non-électrolytes solides dans les mélanges de deux liquides: Rec. des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 273—306 (1894).

Der dritte Stoff, an dessen Löslichkeit die Formel geprüft wurde, das Alanin, ist in Wasser löslich, in Alkohol wenig löslich oder unlöslich. Hier ergiebt die Prüfung nach Holleman und Antusch, dass die Werte von $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ von 0 bis 91·70 regelmässig ansteigen, und wenn das der Fall wäre, müsste in der That die Formel verworfen werden. Zu diesem Resultate gelangten aber Holleman und Antusch dadurch, dass sie für W die in 100 ccm der Lösungen enthaltenen Mengen Alkohol einsetzten, während doch, da das Alanin nur in Wasser löslich ist, die in 100 ccm enthaltenen Mengen Wasser zu der Menge des gelösten Alanins in Beziehung gesetzt werden mussten.

	100 ccm der Lösung enthalten in g:		
Alkohol	Alanin S	Wasser W	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
0	14·75	89·46	36·5
3·61	12·94	86·56	36·8
7·26	11·31	83·51	37·2
10·99	9·59	79·43	37·4
14·98	7·81	77·05	38·9
18·83	6·56	73·47	39·2
23·56	5·20	68·85	39·8
27·64	4·54	64·52	38.9
30·78	3·58	61·41	40·1
34·74	2·85	56·94	40·1
38·85	2·17	52·53	40·6
42·67	1·63	47·57	40·4
46·77	1·41	42·84	38·2
54·76	0·74	32·86	36·3
62·73	0·32	22·51	33·0

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass bei richtiger Berechnung die Werte von $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ eine angenäherte Konstanz zeigen, wiewohl auch hier die Versuchsfehler und wahrscheinlich eine geringe Löslichkeit des Alanins in Alkohol Störungen mit sich bringen. Zu ähnlichen Resultaten führt die Berechnung der Werte von $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ bei denjenigen von den übrigen von Holleman und Antusch untersuchten Stoffen, die nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich sind. Die Konstanz des Ausdruckes $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ war nur als in erster Annäherung geltend von mir hingestellt worden, und dass die Formel die vorhandenen Beziehungen am besten zum Ausdruck bringt, ist durch die Untersuchungen von Holleman und Antusch nicht widerlegt.

Bergakademie Clausthal, Januar 1895.

Die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit.

Von

Rudolf Knietsch.

Erst jetzt wurde mir bekannt, dass unter obigem Titel die Herren Raoult Pictet und Michael Altschul in Band XVI, S. 26 dieser Zeitschrift eine angeblich neue Beobachtung veröffentlichten, nach der die kritische Temperatur eines verflüssigten Gases (Stickoxydul) durch Verunreinigungen verändert wird, und dass man somit dieselbe als Kriterium der Reinheit benutzen kann. Die Autoren fassen das Resultat ihrer Versuche in dem Satze zusammen:

„Wir haben nun mit Freuden konstatiert, dass zu den beiden, viel angewandten Methoden des Schmelz- und des Siedepunktes noch die kritische Temperatur sich als würdige dritte im Bunde gesellen kann."

So verdienstlich es ist, dass die Herren Verfasser noch an einigen anderen Substanzen die Richtigkeit ihrer Schlussfolgerungen geprüft haben, so haben sie andererseits doch übersehen, dass ich schon im Jahre 1890 gelegentlich meiner Arbeiten über flüssiges Chlor nicht nur dieselbe grundlegende Beobachtung gemacht und in Liebigs Annalen Bd. 259, S. 116 u. 117 beschrieben habe, sondern, dass ich auch schon damals auf die Verwertbarkeit der kritischen Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit und Identität von vergasbaren Substanzen hingewiesen und ein leicht in jedem Laboratorium ausführbares Verfahren hierzu angegeben habe. Es sei mir deshalb gestattet, die betreffende Stelle aus Liebigs Annalen hier anzuführen:

„Ganz ungefährlich aber lässt sich die kritische Temperatur aller Flüssigkeiten, soweit sie nicht über 460°, das ist die höchste Angabe der mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometer, liegen, bestimmen, wenn man sich in derselben Weise wie bei der allgemein üblichen Bestimmung des Schmelzpunktes kapillarer Röhrchen bedient. Diese bindet man mit Platindraht an ein Thermometer und erwärmt sie in einer geeigneten Flüssigkeit, deren Temperatur man zweckmässig, wie oben angegeben, durch einen Luftstrom gleichmässig erhält. Für solche

Bestimmungen, welche in kleineren Flüssigkeitsbädern vorgenommen werden können, genügt schon ein mit dem Munde erzeugter Luftstrom, welchen man ebenso wie beim Arbeiten mit dem Lötrohr erzeugt und konstant erhält. Man zieht zu diesem Zwecke das die Luft zuführende Glasrohr zu einer feinen Spitze aus und verbindet es mit einem langen Kautschukschlauche, so dass man die Arbeit des Rührens und Beobachtens leicht nebeneinander ausführen kann.

Ein wie genaues Kriterium[1]) die kritische Temperatur einer Flüssigkeit für deren Reinheit ist, geht unter anderem daraus hervor, dass das auf technischem Wege verflüssigte Chlor, welches ca. 0,1 pCt. eines von den Maschinenteilen herrührenden Fettes beigemischt enthält, keine scharf begrenzte kritische Temperatur mehr zu erkennen giebt, sondern sich vielmehr bis auf 150° [2]) unter fortwährender Verminderung seines Volumens und mit verschwommener Flüssigkeitsbegrenzung erwärmen liess, wobei es allerdings schliesslich vollständig verdampft war, aber unter Zurücklassung der nun sofort auch für das Auge erkennbaren Verunreinigung. Es wird also offenbar ganz analog dem Schmelzpunkte der krystallisierten Körper die kritische Temperatur durch Verunreinigungen verändert und je nach der Natur derselben erhöht oder erniedrigt. Da man nun zur Bestimmung der kritischen Temperatur im Kapillarröhrchen einer nur sehr geringen Substanzmenge bedarf, da man ferner von den Schwankungen des Luftdruckes unabhängig ist, so erscheint die Bestimmung des absoluten Siedepunktes als ein viel geeigneteres Mittel die Identität und Reinheit von vergasbaren Substanzen festzustellen, als dies die Bestimmung des Siedepunktes bietet.

Ja es drängt sich sofort die interessante Frage auf, ob nicht die Veränderung der kritischen Temperatur irgend eines Lösungsmittels durch eine andere Substanz ebenso einer Gesetzmässigkeit unterliegt und ein Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse einer Substanz an die Hand giebt, wie dies in so fruchtbarer Weise von Raoult für den Schmelzpunkt der Essigsäure u. s. w. nachgewiesen worden ist."

Ich glaube hiernach berechtigt zu sein, die Priorität in obiger Sache für mich beanspruchen zu dürfen.

---

[1]) Der gesperrte Druck findet sich nicht im Original.

[2]) Die kritische Temperatur des reinen Chlors liegt bei 146°.

Ludwigshafen a./Rh., Badische Anilin- und Sodafabrik.

Referate.

75. Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professor Nasini an der Universität zu Padua IV. — XXII—XXVI.

XXII. Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthyljodid und Äthylsulfid von G. Carrara (Gazz. chim. italiana **24,** 1. 1894).

Der Verfasser hat die Geschwindigkeit der folgenden Reaktion untersucht:

$$C_2H_5J + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3SJ,$$

indem er eine gewogene Menge der äquimolekularen Mischung der zwei Verbindungen in kleinen geschlossenen Röhrchen auf eine bestimmte Temperatur erwärmte und dann den Rohrinhalt nach Behandlung mit Äther mit einer normalen Silbernitratlösung titrierte, um die Menge des gebildeten Triäthylsulfinjodids zu bestimmen. Der Verf. hat die Gleichung der bimolekularen Reaktion angewandt, $\frac{dx}{dt} = l(A-x)(B-x)$; $\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{A-x} = AC$. Ein Anfangskoëffizient kommt nicht in Frage, weil C_2H_5J und $(C_2H_5)_2S$ bei 0° nicht reagieren.

Das Äthyljodid siedet bei 72—72·5° (korr.) Bar. = 762·2 mm.
„ Äthylsulfid „ „ 92° „ Bar. = 755 mm.

In folgenden Tabellen bedeutet: t Zeit in Minuten; g gewogene Menge der äquimolekularen Mischung; G Menge des Triäthylsulfinjodids; x Menge des Triäthylsulfinjodids berechnet für 100 Teile der Mischung; $A = 100$.

Temperatur 41° (Thermostat).

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
20	1·1646	0·0037	0·31	0·0031	0·00015
30	0·8292	0·0029	0·35	0·0035	0·00012
60	0·7882	0·0054	0·68	0·0068	0·00011

AC = 0·00013 (Mittel).

Temperatur 66° (Methylalkoholdampf).

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
25	2·0150	0·0190	0·98	0·0099	0·00039
35	1·9546	0·0251	1·28	0·0130	0·00037
60	1·6876	0·0320	1·90	0·0194	0·00032
80	1·2218	0·0295	2·41	0·0247	0·00031
90	1·8654	0·0563	3·02	0·0311	0·00035
95	2·2310	0·0689	3·08	0·0318	0·00033
150	2·9196	0·1560	5·34	0·0564	0·00037
220	1·7692	0·1132	6·39	0·0683	0·00031

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
240	1·8286	0·1378	7·53	0·0814	0·00034
360	1·7462	0·1747	10·00	0·1111	0·00031
440	2·0176	0·2681	13·19	0·1519	0·00035
520	1·7470	0·2485	14·22	0·1658	0·00034
800	1·7890	0·4699	26·26	0·3551	0·00044 [1]
900	2·3794	0·6583	27·62	0·3817	0·00042 [1]
1200	1·5470	0·5280	34·19	0·5195	0·00043 [1]
1280	2·0104	0·7194	35·31	0·5458	0·00044 [1]
1610	1·7176	0·7331	42.68	0·7446	0·00046 [1]
				AC =	0·00034 (Mittel).
		Temperatur 80° (Benzoëdampf).			
20	1·9364	0·0049	0·25	0·0025	0·00012
30	1·7856	0·0098	0·55	0·0055	0·00018
60	1·5664	0·0172	1·10	0·0010	0·00017
75	1·5940	0·0209	1·03	0·0104	0·00014
125	2·2226	0·0332	1.49	0·0151	0·00012
210	1·7902	0·0418	2·33	0·0238	0·00011
300	2·2650	0·0861	3·82	0·0397	0·00013
360	2·3614	0·1085	4·59	0·0481	0·00013
				AC =	0·00014 (Mittel).
		Temperatur 100° (Wasserdampf).			
20	2·4012	0·0025	0·10	0·0010	0·00003
35	1·1706	0·0015	0·12	0·0012	0·00003
300	1·5704	0·0020	0·12	0.0012	0·000004
1225	1·6186	0·0027	0·16	0·0016	0·000001

Wie ersichtlich nimmt für sehr lange Zeiten die Geschwindigkeit zu; z. B. hat man bei 80° die folgenden Zahlen erhalten:

1200 Minuten $AC = 0·00052$; 1320 Minuten $AC = 0·00050$.

Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass bei längerer Zeit die beobachtete Bildung eines roten Körpers (freies Jod und Sulfinpolyjodid) die Hauptreaktion beeinträchtigt.

Die Reaktion $C_2H_5J + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3SJ$ ist vom umgekehrten Vorgange beschränkt $(C_2H_5)_3SJ = C_2H_5J + (C_2H_5)_2S$, welcher aber viel langsamer, besonders bei nicht zu hoher Temperatur, erfolgt. Carrara giebt mit Vorsicht die folgenden Zahlen:

bei 100° nach 60 Min. das $(C_2H_5)_3SJ$ ist fast nicht zersetzt,
„ 100° „ 990 „ „ „ „ vollständig „
Bei 80° $t = 8150$ Min. Bildung des $(C_2H_5)_3SJ$ 92·21%
„ 80° $t = 1453$ „ Zersetzung des $(C_2H_5)_3SJ$ 94·14%.

Die Menge 92% scheint die Grenze zu sein.

[1]) Die Werte AC sind nicht im Mittel eingeschlossen.

Carrara hat ferner die beschleunigende Wirkung des Wassers untersucht:

t	% des gebildeten $(C_2H_5)_3SJ$ Mit Wasser (1 Volum)	Ohne Wasser
	Temperatur = 66°	
30	3·21	—
35	—	1·29
120	8·73	—
150	—	5·34
	Temperatur = 80°	
150	17·34	—
210	—	2·33
	Temperatur = 100°	
40	8·14	0

Der Verfasser glaubt, dass das Wasser die Reaktion beschleunigt, weil es sehr leicht das $(C_2H_5)_3SJ$ löst, welches im Wasser stark elektrolytisch dissociiert ist; das Reaktionsprodukt ist in dieser Weise entfernt und der entgegengesetzte Vorgang findet nicht mehr statt.

XXIII. Einfluss der neutralen Lösungsmittel über die Bildungsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinjodids von G. Carrara (Gazz. chim. ital. **24,** 1. 1894).

G. Carrara hat die Bildungsgeschwindigkeit des $(C_2H_5)_3SJ$ in verschiedenen neutralen Lösungsmitteln untersucht. Eine gewogene Menge der äquimolekularen Mischung $[C_2H_5J + (C_2H_5)_2S]$ war mit einem gleichen Volumen des Lösungsmittels vermischt und dann erwärmt. Die analytische Methode ist gleich jener in voriger Note beschriebenen. Die Lösungsmittel waren die folgenden:

	Siedepunkt:	bei	
Methylalkohol	65·5 —66°	762·1 mm;	$d_4^{25.7} = 0{\cdot}79040$,
Äthylalkohol	78°	764;	$d_4^{25.7} = 0{\cdot}79160$,
Normal-Propylalkohol	97°	763·5;	$d_4^{22.5} = 0{\cdot}80756$,
Isopropylalkohol	81 —82°	763·8;	$d_4^{22.1} = 0{\cdot}79186$,
Allylalkohol	95 —96°	776;	$d_4^{8.2} = 0{\cdot}86128$,
Benzylalkohol	204·7°	770·15;	$d_4^{8.2} = 1{\cdot}05246$,
Aceton	56 —56·5°	758·2;	$d_4^{8.2} = 0{\cdot}80156$.

In folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt:

Lösungen in Methylalkohol.

$T = 66°$ (Methylalkoholdampf).

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
15	1·4544	0·1033	7·09	0·0763	0·0051
31	1·4757	0·2005	13·58	0·1648	0·0053
50	1·4509	0·2927	20·17	0·2526	0·0051
67	„	0·3862	26·61	0·3626	0·0054

$AC = 0{\cdot}0052$ (Mittel).

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 78°$ (Äthylalkoholdampf).					
15	1·4551	0·2657	18·26	0·2234	0·0149
30	„	0·5240	36·00	0·5625	0·0189
45	1·4638	0·6027	41·86	0·7200	0·0160
180	1·4551	1·1128	76·47	3·2500	0·0181
235	1·4629	1·1845	80·90	4·2356	0·0185
				AC = 0·0173 (Mittel)	
$T = 100°$ (Wasserdampf).					
15	1·4595	0·8684	59·50	1·4691	0·0979
20	„	0·9496	65·06	1·8621	0·0931
22	„	0·9619	65·90	1·9325	0·0878
30[1]	„	1·0234	70·11	2·3456	0·0782
				AC = 0·0929 (Mittel).	

Der Verfasser hat sich überzeugt, dass unter diesen Verhältnissen eine Bildung von Trimethylsulfinjodid nicht stattfindet.

Lösungen in Äthylalkohol.

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 66°$ (Methylalkoholdampf).					
15	1·4540	0·0590	4·06	0·04232	0·0028
30	1·4632	0·1046	7·15	0·0770	0·0026
35	1·4540	0·1353	9·30	0·1014	0·0029
60	1·4632	0·1599	10·92	0·1226	0·0020
120	„	0·3788	25·89	0·3493	0·0029
960	1·4540	1·0430	71·73	2·5373	0·0026
				AC = 0·0026 (Mittel).	
$T = 78°$ (Äthylalkoholdampf).					
15	1·4594	0·1107	7·59	0·0821	0·0055
20	„	0·1476	10·11	0·1125	0·0056
35	„	0·2386	16·35	0·1955	0·0055
				AC = 0·0056 (Mittel).	
$T = 100$ (Wasserdampf).					
15	1·4621	0·2878	19·68	0·2450	0·0163
20	0·5848	0·1353	23·13	0·3009	0·0150
31	1·4621	0·4059	27·75	0·3840	0·0125
				AC = 0·0146 (Mittel).	

Lösungen in Normalpropylalkohol.

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 66°$ (Methylalkoholdampf).					
15	1·4509	0·0332	2·36	0·0242	0·0016
25	„	0·0590	4·07	0·0424	0·0017
41	„	0·0910	6·27	0·0669	0·0017
60	„	0·1279	8·82	0·0966	0·0016
				AC = 0·00165 (Mittel).	

[1]) Vom Mittel ausgeschlossen.

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 78^\circ$ (Äthylalkoholdampf).					
15	1·4613	0·0849	5·81	0·0617	0·0041
30	„	0·1722	12·53	0·1433	0·0047
45	„	0·2337	15·99	0·1903	0·0042
63	„	0·3272	22·39	0·2885	0·0046
				AC = 0·0044 (Mittel).	
$T = 100$ (Wasserdampf).					
15	1·4737	0·1673	11·35	0·1280	0·0085
30	„	0·2927	19·86	0·2478	0·0083

Lösungen in Isopropylalkohol.

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 66^\circ$ (Methylalkoholdampf)					
15	1·4572	0·0320	2·19	0·0223	0·0015
32	„	0·0664	4·56	0·0477	0·0015
50	„	0·0873	5·99	0·0637	0·0013
95	„	0·1624	11·14	0·1255	0·0013
				AC = 0·0014 (Mittel).	
$T = 78^\circ$ (Äthylalkoholdampf)					
15	1·4600	0·0615	4·21	0·0439	0·0029
53	„	0·1734	11·88	0·1348	0·0025
70	„	0·2189	15·00	0·1765	0·0025
				AC = 0·0026 (Mittel).	
$T = 100^\circ$ (Wasserdampf).					
15	1·4787	0·0517	3·49	0·0362	0·0020
18	1·4720	0·0492	3·34	0·0345	0·0019
20	„	0·0517	3·49	0·0362	0·0018
30	1·4787	0·0541	3·66	0·0380	0·0013
36	1·4720	0·0504	3·43	0·0355	0·0010
				AC = 0·0016 (Mittel).	

Lösung in Allylalkohol.

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 100^\circ$ (Wasserdampf)					
15	1·4808	0·4772	32·22	0·4754	0·0317
20	„	0·5658	38·21	0·6184	0·0309
30	„	0·6544	44·19	0·7918	0·0264
				AC = 0·0297 (Mittel).	

Lösung in Benzylalkohol.

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
$T = 100^\circ$ (Wasserdampf)					
10	0·6509	0·2534	38·93	0·6370	0·0637
15	„	0·3050	46·78	0·8790	0·0587
20	„	0·3370	48·22	1·0738	0·0537
				AC = 0·0587 (Mittel).	

In Äthyläther, Benzol, Äthylmerkaptan bildet sich das $(C_2H_5)_3SJ$ nicht ($T = 66^\circ - 80^\circ - 100^\circ$; Zeit $= 2880'$). In Aceton ($T = 100^\circ$) ist die Bildung sehr gering:

15	1·2164	0·0037	0·33	0·0033	0·0002
31	„	0·0049	0.40	0·0040	0·0001

Carrara hat sich bemüht, den Einfluss der Lösungsmittelmenge zu studieren: Für den Methylalkohol, welcher stärker beschleunigend wirkt, fand er folgende Resultate:

t	g	G	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
		Eine Molekel Methylalkohol.			
$T = 100^\circ$					
15	1·3467	0·3542	26·30	0·3057	0·0204
25	„	0·4600	34·15	0·5186	0·0207
32	„	0·5314	39·45	0·6515	0·0204
				$AC = 0{\cdot}0205$ (Mittel).	
		1 Volum Methylalkohol.			
15	1·4595	0·8684	59·50	1·4691	0·0979
20	„	0·9496	65·06	1·8621	0·0931
22	„	0·9619	65·90	1·9325	0·0878
				$AC = 0{\cdot}0929$ (Mittel).	
		2 Vol. Methylalkohol.			
15	1·3218	0·6298	47·64	0·9098	0·0606
20	„	0·7380	55·83	1·2640	0·0632
25	„	0·8093	61·23	1·5733	0·0632
30	„	0·8512	64·39	1·8082	0·0603
				$AC = 0{\cdot}0618$ (Mittel).	
		4 Vol. Methylalkohol.			
15	1·3188	0·4502	34·13	0·5181	0·0345
20	„	0·5560	42·15	0·7286	0·0364
25	„	0·6519	49·43	0·9774	0·0391
30	„	0·6888	52·22	1·0929	0·0364
				$AC = 0{\cdot}0366$ (Mittel).	

Bis zu einer gewissen Grenze wirkt das Lösungsmittel beschleunigend ein: dann nimmt die Beschleunigung bedeutend ab.

In folgender Tabelle sind die Schlussresultate zusammengefasst:

AC Mittel

	$t = 66^\circ$	$t = 78^\circ$	$t = 100^\circ$
Methylalkohol 1 Molekel	—	—	0·0205
„ 1 Vol.	0·0052	0·0173	0·0929
„ 2 „	—	—	0·0618
„ 4 „	—	—	0·0366
Äthylalkohol 1 „	0·0026	0·0056	0·0146
Normalpropylalkohol	0·0016	0·0044	0·0084
Isopropylalkohol	0·0014	0·0026	—
Allylalkohol	—	—	0·0297
Benzylalkohol	—	—	0·0587
Aceton	—	—	0·00015

Menschutkin[1]), welcher ähnliche Untersuchungen über die Bildung des Tetraäthylammoniumjodids veröffentlichte, fand bei 100°:

Lösungsmittel	*AC*
Hexan	0·000180
Heptan	0·000235
Xylol	0·00287
Benzol	0·00584
Äthylacetat	0·0223
Äthyläther	0·000757
Methylalkohol	0·0516
Äthylalkohol	0·0366
Allylalkohol	0·0433
Benzylalkohol	0·133
Aceton	0·0608

Die Lösungsmittel ordnen sich nicht in derselben Reihe: in Menschutkins Untersuchungen fand man das Maximum der Beschleunigung für Benzylalkohol und Aceton, in jenen Carraras für Methylalkohol, während für Aceton gar keine Beschleunigung konstatiert wird.

XXIV. Brechungsvermögen der Verbindungen, welche das Karbonyl enthalten von R. Nasini und F. Anderlini (Gazz. chim. italiana **24,** 1. 1894).

R. Nasini und Ludwig Mond[2]) studierten das optische Verhalten des Nickeltetrakarbonyl und fanden für diese Verbindung ein auffallend hohes Brechungsvermögen, so dass, wenn man dem Karbonyl den gewöhnlichen optischen Wert zuschreibt, man genötigt ist, für das Nickel eine doppelte Atomrefraktion anzunehmen als jene, welche es in den Salzen besitzt. Dasselbe Verhalten fand Gladstone für das Eisenpentakarbonyl und glaubt mit L. Mond, dass das abnorme Brechungsvermögen aus spezieller Lage der Karbonylgruppen herrührt:

Ni

O=C *C=O*

O=C *C=O*

Fe

O=C *C=O*

O=C *C=O*

C

‖

O

Bei Gelegenheit einer Diskussion über diesen Gegenstand vermutete Perkin als Ursache der Anomalien, dass das Nickel- und Eisenkarbonyl in freiem Zustande und die Salze in Lösung untersucht wurden; er bemerkte dazu, dass man aus Zinkäthyl die Zahl 15·9, aus Salzen die Zahl 9·8 für die Atomrefraktion des Zinks erhält.

Die Autoren beschäftigen sich in dieser Arbeit festzustellen, ob die Anhäufung der Karbonylgruppen in der Molekel das optische Brechungsvermögen erhöht oder nicht; es ist bekannt, dass in vielen Fällen, z. B. in Furfurol, in aromatischen Aldehyden, in einigen Diketonen nach Perkins Untersuchungen, die Gruppe *CO* eine Zunahme der Refraktion verursacht.

[1]) Diese Zeitschr. **6,** 41 (1890).

[2]) Diese Zeitschr. **8,** 150 (1891).

Die Autoren untersuchten folgende Substanzen:

Diacetyl $CH_3.CO.CO.CH_3$. Diese interessante Verbindung wurde den Autoren in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. H. v. Pechmann übersendet.

Chinon (Strukturformel: Ring aus CO, HC, HC, CO, CH, CH)

Tetrachlortetrachetoexamethylen $Cl_2C\langle\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\rangle CCl_2$

Dibromdichlortetrachetoexamethylen $BrClC\langle\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\rangle CClBr$

Leukonsäure $C_5O_5 + 5H_2O$ oder (Strukturformel: Fünfring aus $C(OH)_2$-Gruppen)

Krokonsaures Kalium (Strukturformel: Fünfring aus CO, KOC, OC, COK, CO) oder (Fünfring aus CO, OC, KOC, COK, CO)

Für beide letzten Verbindungen sind die Autoren Herrn Prof. Nietzki höchst dankbar.

Substanz, Lösungsmittel, Temperatur		% der Lösung	d_4^t	μ_{H_α}
Diacetyl[1])	12·2°	—	0·98311	1·39303
Chinon in Benzol[2])	19·4°	8·1912	0·89971	1·49963
„ „ „	21·6°	12·618	0·90732	1·49962
Tetrachlortetrachetoexamethylen in Benzol	21·85°	11·7448	0·92937	1·49646
Dibromdichlortetrachetoexamethylen in Benzol	24°	11·72	0·94255	1·49892
Leukonsäure in Wasser	19·4°	12·6323	1·05993	1·34588
Krokonsaures Kalium in Wasser	34·1°	5·5105	1·03118	1·34516
„ „ „ „	37·5°	5·845	1·03255	1·34583

[1]) $\mu_D = 1·39517$; $\mu_{H_\alpha} = 1·40101$. Brühl hat später das Diacetyl wieder

[2]) Das Benzol bei 21·85° hatte die folgenden Konstanten; $\mu_{H_\alpha} = 1·49540$;

[3]) Dem Kalium ist die Atomrefraktion 8·1 zugeschrieben (Gladstone).

In untenstehender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Diacetyl ist ganz normal; für das Chinon und die zwei anderen chinonartigen Verbindungen sind die gefundenen Molekularrefraktionen ein wenig höher als die berechneten; der Unterschied ist aber als sehr klein zu betrachten, weil es sich hier um die Substanzen handelt, welche ein grosses Molekulargewicht besitzen und in Lösung untersucht worden sind. Leukonsäure ist auch normal, und das spricht für die Formel mit 10 Hydroxylen. Höchst interessant ist das Verhalten des krokonsauren Kalium; für diese Verbindung beobachtet man dieselben Anomalien, wie für Nickel- und Eisenkarbonyl; wenn man dem Kalium den Wert 8·1 zuschreibt (Gladstones Untersuchungen), erhält man für die Molekularrefraktion 58·2, anstatt der gefundenen Zahl 86·48, und wenn man umgekehrt das Karbonyl gleich 8·40 rechnet, so ergiebt sich für das Kalium die Atomrefraktion 22·25; die Annahme noch einer doppelten Kohlenstoffbindung in Molekel erhöht den berechneten Wert nur um 0·6. Für die Formel n^2 hat man dieselben Anomalien. Es ist kein Zweifel, dass das krokonsaure Kalium sich optisch wie das Nickel- und Eisenkarbonyl verhält.

Die Autoren ziehen aus ihrer Arbeit die folgenden Schlüsse:

Die Anwesenheit und auch die Anhäufung der Karbonylgruppen in der Molekel ist nicht für sich allein, wenigstens nicht immer, mit einer Erhöhung des Brechungsvermögens verknüpft;

Das krokonsaure Kalium ist optisch dem Nickel- und Eisenkarbonyl analog.

Die Autoren meinen, dass die hohe Refraktion der Karbonylverbindungen in erster Linie von der speziellen Konstitution der Molekel herrührt, und dass die Erklärung Perkins nicht genügend sei, weil der Unterschied zwischen dem Brechungsvermögen im freien Zustande und in Lösung oft sehr klein ist und selten eine oder zwei Einheiten beträgt. Es ist aber nicht zu leugnen, dass nicht unselten die metallorganischen Verbindungen eine grössere Brechung als die anderen Verbindungen derselben Elemente zeigen, wenn auch im freien Zustande untersucht. Das zeigt sehr deutlich eine folgende Arbeit von D. A. Ghira.

$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$ Mittelwert	R_{H_α}	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	R'_{H_α}
0·39978	0·24278	34·38	34·60	20·88	20·84
0·44426 0·44967	0·25666 0·26161	48·27	46·80	27·98	27·28
0·30098	0·17642	83·67	82·80	49·04	48·32
0·26041	0·15051	95·57	93·80	55·23	54·18
0·29330	0·17297	67·46	66·00	39·78	38·60
0·39687 0·39687	0·22430 0·22447	86·48	58·20 [8])	48·91	

untersucht.

$d_4^{21.85} = 0.87645$.

XXV. Brechungsvermögen der metallorganischen Verbindungen von A. Ghira (Gazz. chim. italiana **24,** 1. 1894).

Über das Brechungsvermögen der metallorganischen Verbindungen existieren nur wenige und unvollständige Beobachtungen. Bleekrode fand:

Zinkmethyl	$\mu_D = 1{\cdot}474$	$(t = 14\ ^0)$
Zinkäthyl	„ $= 1{\cdot}485$	$(t = 12{\cdot}5^0)$
Aluminiummethyl	„ $= 1{\cdot}432$	$(t = 12\ ^0)$
Aluminiumäthyl	„ $= 1{\cdot}480$	$(t = 6{\cdot}5^0)$

Aus Franklands und Duppas Bestimmungen erhält man, wenn man annimmt, dass der Ausdehnungskoëffizient 0·002 sei,

Zinkmethyl $d_4^{14} = 1{\cdot}3723$; Zinkäthyl $d_4^{12.5} = 1{\cdot}1958$ und

Zinkmethyl $\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{\cdot}3454$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32{\cdot}81$. Atomrefraktion des Zn 15·01

Zinkäthyl „ $= 0{\cdot}4056$; „ $= 49{\cdot}88$. „ „ „ 16·87

Gladstone fand bei 8°:

$$d_4^8 = 1{\cdot}245;\ \mu_A = 1{\cdot}4936;\ \mu_F = 1{\cdot}5141;\ \mu_H = 1{\cdot}5336;\ P\frac{\mu_A - 1}{d} = 48{\cdot}88.$$

Atomrefraktion des Zn 15·9. Für das Aluminiummethyl- und -äthyl liegt, wie es scheint, keine Beobachtung über das spezifische Gewicht vor. Aus Ghiras Untersuchungen geht für das Blei hervor, dass dieses Element in Bleitetraäthyl die Atomrefraktion 33·75 hat, während es in seinen Salzen nach Gladstones Untersuchungen die Atomrefraktion 24·3 besitzt; für das Zinn fand Gladstone 18·6 aus $SnCl_4$, und Ghira 26·36 aus Zinntetraäthyl und 35·72 aus Zinntetramethyl; nach Gladstone hat das Quecksilber die Atomrefraktion 20·2; nach Ghira 23·29 aus Quecksilbermethyl, 23·97 aus Quecksilberäthyl, 26·80 aus Quecksilberphenyl.

Der Verfasser glaubt, dass im allgemeinen die Metalle eine höhere Refraktion in organischen flüchtigen Verbindungen als in Salzen besitzen, wenn auch diese, wie die Chloride u. s. w. in freiem Zustande untersucht sind.

XXVI. Atomrefraktion des Selens von I. Zoppelari (Gazz. chim. italiana **24,** 2. 1894).

Über die Atomrefraktion des Selens liegen nur wenige Beobachtungen vor: Gladstone, welcher einige Lösungen der Selen- und Selenigsäure untersuchte, schreibt dem Elemente die Atomrefraktion 30·5 zu. J. L. Sirks fand für das feste Selen:

	A	a	B	C	c	D
	$n = 2{\cdot}654$	2·692	2·730	2·787	2·857	2·98

Aus diesen Zahlen folgt, wenn man für das feste Selen das spezifische Gewicht 4·65 annimmt:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{\cdot}38430;\quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{\cdot}14900;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 30{\cdot}36;\quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 11{\cdot}77.$$

In folgenden Tabellen sind die Resultate der Zoppellarischen Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle I.

Name der Substanzen	t	d_4^t	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{\mu_{H_\alpha}^2+2}$	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$
Äthylselenid	27·5°	1·23039	1·47331	1·47687	1·48585	1·48974	0·38468	0·22812	0·38757	0·22959
Äthylbiselenid	21·6	1·60323	1·56348	1·56925	—	—	0·35146	0·20271	0·35506	0·20442
Selenoxen	26·1	1·23186	1·49592	1·50075	1·53549	1·54614	0·40257	0·23711	0·40649	0·23906
Selensäure in wässrig. Lös. 41·8112 %	24	1·39783	1·38885	1·39126	1·39648	1·40311	0·27818	0·16914	0·27995	0·17006
" " " " 27·334 %	25·1	1·23563	1·36593	1·36802	1·37301	1·37832	0·29614	0·18124	0·29783	0·18217
Selenige Säure in wässr. Lös. 22·9711 %	25·2	1·18186	1·35825	1·36016	1·36311	1·36977	0·30312	0·18592	0·30473	0·18681
" " " " " 30·593 %	26·1	1·25856	1·36955	1·37189	1·37686	1·38226	0·29362	0·17952	0·29548	0·18053
Selencyansaures Kalium in wässriger Lösung 32·7722 %	25	1·15137	1·36651	1·36902	1·37469	1·38213	0·31832	0·19478	0·32051	0·19598
Selencyansaures Kalium in wässriger Lösung 43·5497 %	22·1	1·24552	1·38935	1·39214	1·39894	1·40313	0·31260	0·19003	0·31484	0·19124

Tabelle II.

Name der Substanzen	Formel	P	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)d}$	$P\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}^2-1}{\mu_{H_\alpha}^2-1}$	$\frac{\mu_{H_\beta}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu_{H_\beta}^2-1}{\mu_{H_\alpha}^2-1}$
Äthylselenid	$Se(C_2H_5)_2$	137	52·70	31·24	53·10	31·45	0·01335	1·04159	0·01020	1·03172
Äthylbiselenid	$Se(C_2H_5)_2$	216	75·91	43·78	76·79	44·15	—	—	—	—
Selenoxen	SeC_6H_8	159	64·01	37·70	64·63	38·01	0·04112	1·12342	0·03247	1·09691
Selensäure in wässriger Lösung zu 41·8112 %	H_2SeO_4	145	29·65	17·27	29·79	17·41				
" zu 27·334 %	"	"	29·44	17·14	29·39	17·19				
Selenigsäure in wässriger Lösg. zu 22·9711 %	H_2SeO_3	129	26·67	15·74	26·84	15·78				
" zu 30·593 %	"	"	26·90	15·73	26·98	15·85				
Selencyansaures Kalium in wässr. Lösg. zu 32·7722 %	$SeCNK$	144	42·05	25·04	42·31	25·23				
" zu 43·5497 %	"	"	41·56	24·57	41·83	24·77				

Tabelle III.

Atomrefraktion des Selen.

	μ_α		μ_D	
	Formel n	Formel n^2	Formel n	Formel n^2
Festes Selen	30·36	11·67	—	—
Äthylselenid	19·70	10·93	19·56	10·94
Äthylbiselenid	21·45	11·73	21·57	11·82
Selenoxen	18·81	10·94	19·33	11·18
Selensäure I	15·85	8·87	16·25	9·22
Selensäure II	15·64	8·74	15·85	9·00
Selenigsäure I	15·67	8·92	15·95	9·12
Selenigsäure II	15·90	9·91	16·09	9·19
Selencyansaures Kalium I	25·49	15·34	25·79	15·50
Selencyansaures Kalium II	25·00	14·84	25·30	15·04

Tabelle IV.

	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{\left(\mu^2_{H_\alpha}+2\right)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\gamma}-1}{\mu^2_{H_\alpha}-1}$
Festes Selen	30·36	11·77		
Fester Schwefel	15·75	7·95		
Unterschied	14·61	3·82		
Äthylselenid	52·70	31·25	0·01335	1·03172
Äthylsulfid	47·28	28·32	0·01882	1·0469
Unterschied	5·42	2·93		
Äthylbiselenid	75·91	43·78		
Äthylbisulfid	61·83	36·33		
Unterschied	14·08	7·45		
Selenoxen	64·01	37·30	0·04112	1·12342
Dimethylthiophen	57·87	34·02	0·02642	1·06021
Unterschied	6·14	3·28		
Selensäure	29·54	17·20		
Schwefelsäure	22·87	13·76		
Unterschied	6·67	3·44		
Selenige Säure	26·78	15·74		
Schweflige Säure	21·70	13·40		
Unterschied	5·08	2·34		
Selencyansaures Kalium	41·80			
Thiocyansaures Kalium	33·47			
Unterschied	8·37			

Das Selen bietet optisch viele Analogien mit dem Schwefel dar: einen bemerkenswerten Unterschied beobachtet man bei den Elementen in freiem Zustande in Beziehung auf die Formel n, weil der Schwefel dieselbe Atomrefraktion wie in den organischen Sulfiden zeigt, während das Selen eine viel höhere besitzt als jene der organischen Selenide. In Selen- und Selenigsäure ist die Refraktion kleiner als in den nichtsauerstoffhaltigen Verbindungen: ein solches Verhalten ist schon von Nasini für die entsprechenden Schwefelverbindungen konstatiert worden. Sirks bemerkte, dass die Dispersion des Selen auffallend gross ist $\left(\frac{\mu_D - \mu_A}{d} = 0.07\right)$; in Verbindungen aber hat das Element keine abnorme Dispersion, da z. B. $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2Se$ dasselbe Zerstreuungsvermögen besitzen.

Der Autor sagt zum Schluss, dass das Selen optisch dem Schwefel sehr analog ist: die Verschiedenheiten aber sind in den Atomrefraktionen nicht so deutlich, so dass für das Selen die Konstitution der Verbindungen einen kleineren Einfluss auf die Refraktionswerte ausübt.

---

76. Die elektrolytische Dissociation und das Verdünnungsgesetz in organischen Lösungsmitteln von G. Carrara (Estr. d. Gazz. Chim. Ital. **24,** II, 1—32. 1894). In früheren Arbeiten über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Schwefeläthyl auf Jodäthyl allein oder in Gegenwart von Wasser oder von andern neutralen Lösungsmitteln wie Alkohol etc. wurde die Meinung ausgesprochen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln verläuft, in naher Beziehung zu dem Dissociationsvermögen dieser Stoffe steht (siehe auch Menschutkin, diese Zeitschr. **6,** 41). Deswegen wird in vorliegender Arbeit die Leitfähigkeit des Triäthylsulfinjodids, des Reaktionsproduktes obiger Einwirkung, in allen den Lösungsmitteln untersucht, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit seiner Bildung untersucht worden war. Zu bemerken ist, dass die reagierenden Stoffe, Schwefeläthyl und Jodäthyl, Nichtleiter sind; nur das Reaktionsprodukt leitet den Strom; ferner, dass die Leitfähigkeiten bei 25°, die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 66—100° bestimmt wurden. Aus den Ergebnissen glaubt Verfasser schliessen zu können, dass in erster Annäherung seine Ansicht bestätigt ist. — Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz wurde für Triäthylsulfinjodid in mehreren organischen Lösungsmitteln (Propyl-Isopropyl-Allylalkohol, Aceton) angenähert gültig befunden. Zwischen den Grenzwerten für die molekulare Leitfähigkeit des Triäthylsulfinjodids, den Reibungskoëffizienten und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zeigte sich ein grosser Parallelismus. *M. Le Blanc.*

---

77. Über ein neues idiostatisches Elektrometer mit genügender Empfindlichkeit von Augusto Righi (Il Nuovo Cimento, **36,** 253—259. 1894). Beschreibung des Elektrometers, die durch Abbildungen erläutert wird. Was die Empfindlichkeit anlangt, so gab bei der einen Anordnung eine Potentialdifferenz von 1 Volt eine Ablenkung von ca. 51 mm auf der 5 m entfernten Skala. Durch Verwendung eines Quarzfadens zum Aufhängen wurde die Ablenkung auf 400 mm gesteigert. Bei einer andern Anordnung war das Elektrometer so wenig empfindlich, dass nur Potentialdifferenzen über 4·5 V. gemessen werden konnten.

M. Le Blanc.

---

78. Über die Gesetze, denen die Oberflächenspannungen von Lösungen unterliegen von Virgilio Monti (Il Nuovo Cimento **36**, 259—264. 1894). Die Oberflächenspannungen einiger wässriger Lösungen von organischen nicht dissociierten Stoffen wurden nach der Methode der Kapillarröhren und der fallenden Tropfen mit genügender Übereinstimmung untersucht. Lösungen von Salicylsäure und Phenol zeigten eine geringere Oberflächenspannung als reines Wasser, was mit einem von Jäger aufgestellten Gesetz (Wien. Berichte **100**, 1. 1891) in Widerspruch steht, wonach für verdünnte Lösungen die Zunahme der Kapillaritätskonstanten des Lösungsmittels durch das Gelöste proportional den Konzentrationen wächst. Eine von Sentis für Salzlösungen aufgestellte Beziehung (siehe diese Zeitschr. **15**, Ref. 136), dass $\frac{\varphi}{n}$ annähernd konstant ist, findet sich auch hier wieder. Es ist $\varphi = F - \frac{100-n}{200} \frac{f}{\sqrt[3]{\frac{v}{u}}}$, wo F die Oberflächenspannung der Lösung, f die des reinen Wassers bei gleicher Temperatur, u das Volum von 100 Molekeln Wasser, v das einer Lösung, die n Molekel Salz und $100-n$ Molekel Wasser enthält, darstellen. *M. Le Blanc.*

---

79. Über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zusammengesetzter Ester von der Temperatur von A. Bartoli (Il Nuovo Cimento **36**, 57 bis 70. 1894). In einer ganzen Reihe von früheren Untersuchungen über die Leitfähigkeit organischer Stoffe ist Verf. zu folgenden kurz zusammengefassten Ergebnissen gelangt. Organische Verbindungen in festem Zustand und in genügender Entfernung von ihrem Schmelzpunkt leiten nicht. Die Kohlenwasserstoffe und die meisten ihrer Derivate, die durch Ersatz von Wasserstoff durch Chlor und Brom entstanden sind, sowie die organischen Metallverbindungen leiten nicht im flüssigen Zustand. Eine gewisse Leitfähigkeit im flüssigen Zustand zeigen die Säuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Phenole, Amine und im allgemeinen alle organischen Basen, die Chloride, Bromide und Jodide der Säureradikale, die Rhodanate und Isosulfocyanate der Alkoholradikale, die Säurenitrile u. s. w. In den homologen Reihen der Säuren und Alkohole nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmender Formelgrösse ab. Im allgemeinen wächst die elektrische Leitfähigkeit der reinen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur. Die Lösungen eines im flüssigen Zustande leitenden Stoffes in einer gleichartigen Flüssigkeit sind Leiter, während die Mischungen zweier nichtleitender Flüssigkeiten Isolatoren sind. Viele Gemische organischer Stoffe, z. B. die von Naphtalin und Phenol, von Naphtalin und Nitronaphtalin, erlangen beim Erstarren eine viel grössere Leitfähigkeit, als sie vorher im flüssigen Zustand besassen, behalten diese Leitfähigkeit auch nach einer beträchtlichen Temperaturerniedrigung und verlieren sie schliesslich bei weiterer Abkühlung. Viele verdünnte Lösungen flüssiger Leiter, besonders von Fettalkoholen in Kohlenwasserstoffen und andern ähnlichen Flüssigkeiten, haben eine mit steigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit, sie verhalten sich also anders als der grössere Teil der reinen Kohlenstoffverbindungen und ihrer Lösungen.

Als Frucht vorliegender experimentellen Arbeit konnten folgende Sätze hinzugefügt werden. In der Reihe der zusammengesetzten Ester, gebildet aus einem Alkoholradikal mit verschiedenen Fettsäuren, sinkt die Leitfähigkeit so-

wohl bei gewöhnlicher als auch bei der Siedepunktstemperatur mit steigender Formelgrösse; so sind z. B. die Ester der Ameisensäure bessere Leiter als die der Valeriansäure. Auch der Einfluss des Alkoholradikals wird in ähnlichem Sinne bemerkbar. Zu bemerken ist, dass die Viskosität mit steigender Formelgrösse in den homologen Reihen zunimmt.

Im allgemeinen wächst die Leitfähigkeit der zusammengesetzten Ester mit Steigerung der Temperatur, und zwar ist das Wachstum für ein Grad Temperaturdifferenz bei den kompliziert zusammengesetzten Estern viel stärker als bei den einfachen. Nur Isobutylacetat zeigte eine Ausnahme, doch ist diese möglicherweise einer Verunreinigung zuzuschreiben. Fügte man jedoch 1—20 % eines Alkohols zu dem zu untersuchenden Ester, so zeigte die Mischung eine mit steigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit. Dieser Einfluss zeigte sich nicht beim Zusatz eines Phenols, eines Ketons, von Anilin, von Paraldehyd oder irgend einer Säure. *M. Le Blanc.*

---

80. Über die maximale Temperaturerniedrigung beim Erstarren von Gemischen von E. Paterno und C. Montemartini (Estr. d. Gazz. Chim. Ital. **24,** II. 1894). Durch Auflösen eines Stoffes in einem andern wird der Gefrierpunkt des letzteren herabgedrückt, bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gemisches hat jedoch die Temperaturerniedrigung ihren tiefsten Wert erreicht, wie bekannt ist. Diesen Punkt der grössten Temperaturerniedrigung haben Verf. für die Gemische von π-Xylol und Benzol (—17·44°), von π-Xylol und Essigsäure (+0·51°), von π-Xylol und Phenol (+3·995°), von π-Xylol und Trimethylkarbinol (—1·80°), von Trimethylkarbinol und Phenol (3·235°) bestimmt und meinen, dass die Zusammensetzung der Gemische bei diesem Punkt mit der molekularen Komplexität der betreffenden Flüssigkeiten im Zusammenhang stehe. *M. Le Blanc.*

---

81. Das *p*-Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Versuchen von E. Paterno und C. Montemartini (Estr. d. Gazz. Chim. **24,** II. Teil. 1894). Das *p*-Xylol verhält sich ganz analog dem Benzol. Aus der latenten Schmelzwärme (39·3°) und der Schmelztemperatur (16°) berechnet sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu 42·5; direkte Messungen ergaben im Mittel 43·34.

M. Le Blanc.

---

82. Über die Volumänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten in Beziehung zum kryoskopischen Verhalten von E. Paterno und C. Montemartini (Estr. d. Gazz. Chim. **24,** II. Teil. 1894). Die Volumänderungen beim Vermischen verschiedener Stoffe mit Benzol sind bei Zimmertemperatur untersucht worden. Bei Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Kaprylalkohol und Essigsäure findet eine Ausdehnung, bei Benzoyl-, Dioxyäthylisopropylalkohol und Isobuttersäure eine Zusammenziehung statt. Daran knüpfen sich einige theoretische Erörterungen über molekulare Komplexität. *M. Le Blanc.*

---

83. Über die thermoelektrische Kraft der Elektrolyten von Silvio Lussana (Il Nuovo Cimento **36,** 252. 1894). Prioritätsbeanspruchung gegenüber H. Bagard (siehe diese Zeitschrift **16,** Ref. 168). *M. Le Blanc.*

---

84. Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt von Cl. Winkler (Ztschr. f. anorg. Chemie **8**, 1—11. 1894). Das Verfahren bestand in der Behandlung von Metall, das elektrolytisch niedergeschlagen war, mit einer titrierten Jodlösung und Rückbestimmung des nicht verbrauchten Jods. Hierbei zeigten sich die Kobaltniederschläge stets oxydhaltig, so dass ein vorhergehendes Ausglühen im Wasserstoffstrome notwendig erschien; dies wurde auch beim Nickel ausgeführt.

In je fünf Versuchen wurden jedesmal etwa 0·5 g Metall verbraucht, und $Ni = 58{\cdot}67$ bis 58·73, Mittel 58·688 erhalten; Kobalt gab 59·36 bis 59·42, Mittel 59·385. Einige Monate später wurden die Versuche wiederholt und ergaben in je drei Versuchen die Mittelwerte $Ni = 58{\cdot}743$ und $Co = 59{\cdot}351$. Als allgemeines Mittel kann man annehmen $Ni = 58{\cdot}72$ und $Co = 59{\cdot}37$ ($H = 1$ und $J = 126{\cdot}53$).

Der Verf. hält die Zahlen für endgültig, da ihm die Methode unanfechtbar erscheint. Als möglicher Einwand muss indessen hervorgehoben werden, dass die im Wasserstoff ausgeglühten und erkalteten Metalle möglicher Weise Wasserstoff okkludiert haben können, wozu beide Neigung haben. Falls, was gleichfalls wahrscheinlich ist, solcher Wasserstoff unter den vorhandenen Bedingungen sich mit dem Jod verbindet, so würde sich ein prozentischer Fehler von ungefähr dem dreissigfachen Betrage vom Gewicht des vorhandenen Wasserstoffs geltend machen; das ist ein Verhältnis, dem zufolge schon ganz unbedeutend erscheinende Mengen von Wasserstoff berücksichtigt werden müssen. *W. O.*

---

85. Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers von J. M. Eder und E. Valenta (Denkschriften der Wien. Akad. **91**, 1894. 30 S.). Die Verff. weisen die Existenz eines regulären Bandenspektrums neben dem Linienspektrum des Quecksilbers auf; für letzteres werden zwei ziemlich verschiedene Formen beobachtet, je nachdem man den elektrischen Flammenbogen oder den durch Flaschen verstärkten Funken des Induktoriums benutzt. Das (bisher unbekannte) Bandenspektrum entsteht im nicht verstärkten Funken, welcher im Dampfe destillierenden Quecksilbers überschlägt.

Bei der Erörterung ihrer Beobachtungen weisen die Verff. darauf hin, dass nach den bisherigen Ansichten, wie sie von der Mehrzahl der Physiker geteilt werden, das Bandenspektrum den Molekeln, das Linienspektrum den dissociierten Atomen zukommen soll. In dem vorliegenden Falle ist aber der Quecksilberdampf als einatomig anzusehen, so dass die erwähnte Hypothese hinfällig wird. Gleiches hatte sich schon bei der Untersuchung der mehrfachen Kadmiumspektra (Ref. 63) ergeben.

In einem Anhange geben die Verf. beachtenswerte Winke über die Konstruktion eines lichtstarken Spektrographen mit Glasprismen für weniger brechbare Strahlen, sowie das Verfahren, für das benutzte Gebiet die Stelle der kleinsten Ablenkung mittels photographischer Aufnahmen zu finden. *W. O.*

---

86. Über die Wirkung der Fermente von O. Nasse (Naturf. Gesellschaft zu Rostock; Rostocker Zeitung, 15. Dez. 1894). Nach einigen allgemeinen Erörterungen über die Wirkungen der Fermente wird betont, dass die Substrate eines bestimmten Fermentes in chemischer Beziehung zu einander stehen und übereinstimmende Konstitution besitzen; man wird also, wenn diese Verhältnisse näher

bekannt sein werden, auf die Konstitution unbekannter Verbindungen aus ihrer Beeinflussung durch Fermente schliessen können. Die vielfach übliche Theorie einer vorübergehenden Verbindung zwischen Ferment und Substrat bezeichnet der Verf. im Gegensatz zu den üblichen Ansichten als nicht fördernd, womit der Ref. sich ganz einverstanden erklären kann.

Um zu einem besseren Verständnis zu gelangen, bezieht sich der Verf. auf die bekannte katalytische Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen und spricht die Vermutung aus, dass auch bei Fermenten elektrolytische Dissociation beteiligt sein könnte. Um dies zu prüfen, wurde Diastase und lösliche Stärke benutzt. Während eine Lösung des Ferments ohne Stärke in rohem Zustande einen grösseren Widerstand zeigte, als im gekochten, wo das Ferment unwirksam gemacht worden war, verhielt sich eine mit Stärke gemischte Invertinlösung umgekehrt: sie hatte im rohen Zustande einen kleineren Widerstand, als nach dem Kochen.

Hierin sieht der Verf. eine Bestätigung seiner Annahme eines Zusammenhanges zwischen Fermentwirkung und Ionisation. Ob dieser darin besteht, dass durch die Gegenwart des Ferments und seines Substrats das Wasser stärker dissociiert wird, oder ob eine Dissociation des Ferments selbst in Frage kommt, lässt der Verf. mit Recht unentschieden. *W. O.*

---

87. **Bemerkung über die Affinitäten der mehrbasischen Säuren** von Bevan Lean (Journ. Chem. Soc. 1894, 1024—1023). Nach einer Einleitung über die verschiedenen Methoden, die sauren Eigenschaften der mehrbasischen Säuren zu untersuchen, weist der Verf. darauf hin, dass das Vorhandensein mehrerer Karboloxyle in der Säure die sauren Eigenschaften, insbesondere die Leitfähigkeit ungemein steigert.

Von grösserem Interesse als diese nicht neue Bemerkung ist die, dass die normalen Salze gewisser vierbasischer Säuren alkalisch gegen Lackmus sind. Es ist dies an den Kalisalzen der Dimethyl-, Diäthyl- und Diacetylbutantetrakarbonsäure beobachtet worden; die Säuren lassen sich nicht mit Lackmus titrieren, indem sie lange vor der theoretischen Menge alkalische Reaktion bei unscharfen Übergängen zeigen. Zum Verständnis weist der Verf. darauf hin, dass die fraglichen Säuren je zwei Karboloxyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten, so dass bei der Neutralisation die Gruppen *COOK* nahe an einander zu liegen kommen. Dem Verf. ist offenbar die Auseinandersetzung des Ref. über diesen Gegenstand (**9**, 553) nicht bekannt gewesen. Für die dort vorgetragenen Anschauungen bildet die Beobachtung des Verf. eine interessante Bestätigung. *W. O.*

---

88. **Die elektromotorische Kraft der Legierungen in Voltaschen Zellen** von A. P. Laurie (Journ. Chem. Soc. 1894, 1031—1039). „Stellen wir eine Zink- und eine Kupferplatte in eine Lösung, so erhalten wir zwischen beiden eine elektromotorische Kraft, welche wir an einem Thomson'schen Elektrometer messen können. Ersetzen wir aber die Zinkplatte durch eine von Kupfer, so wird praktisch keine elektromotorische Kraft zwischen Kupfer und Zink zu beobachten sein. Befestigen wir nun ein kleines Stückchen Zink an einer der Kupferplatten unterhalb der Lösung, so werden wir wieder annähernd die elektromotorische Kraft zwischen Zink und Kupfer erhalten, und wenn wir annehmen, dass das Zink, auch

wenn es in kleiner Menge vorhanden ist, mit dem Kupfer gleichförmig vermischt ist, so würde es das Kupfer polarisieren, und die zusammengesetzte Platte würde eine elektromotorische Kraft geben, als bestände sie aus Zink allein. Ist aber das Zink mit dem Kupfer in Verbindung getreten, so wird es nicht mehr imstande sein, das Kupfer zu polarisieren, und wir haben es mit einem neuen Metall zu thun, statt mit einer Mischung von zwei Mettallen. Wenn weiter Zink eine solche Verbindung mit Kupfer bildet, so ist zu erwarten, dass diese eine bestimmte Zusammensetzung haben wird, und dass daher, wenn die Menge des Zinks in der Platte stufenweise vermehrt wird, wir zu einem Punkte gelangen, bei welchem das Kupfer mit Zink gesättigt ist, und weiteres Zink, das mit der metallischen Verbindung einfach gemischt wäre, müsste eine plötzliche Steigerung der elektromotorischen Kraft veranlassen."

Diese Überlegungen haben den Verf. veranlasst, die elektromotorischen Kräfte zu messen, welche mit Metalllegierungen beobachtet werden, und er hat die erwarteten Erscheinungen, wenigstens teilweise, beobachtet. So hat sich eine Verbindung zwischen Kupfer und Zink herausgestellt, deren Zusammensetzung durch die Formel $CuZn_2$ ausgedrückt wird; ebenso wurde die Kupfer-Zinn-Verbindung Cu_3Sn gefunden. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in recht gutem Einklange mit den älteren Versuchen von Matthiessen über die Leitfähigkeit der gleichen Legierungen, bei denen wie bekannt verschiedene Typen beobachtet worden sind, welche gleichfalls in gewissen Fällen auf das Vorhandensein chemischer Verbindungen in den Legierungen hinweisen.

Als ein Beispiel, in welchem keine Verbindung stattfindet, sei der Fall Wismut-Zinn gegeben. Zinn in Zinnchlorürlösung gegen Wismut in Kochsalzlösung ergab eine elektromotorische Kraft von 0·119 Volt; als ersteres durch eine Legierung aus 95 Wismut und 5 Zinn ersetzt wurde, ergab sich der gleiche Wert, und ebenso mit einer Legierung aus gleichen Teilen der beiden Metalle. Daraus geht hervor, dass beide keine Verbindung mit einander bilden.

Das gleiche wurde mit Wismut und Blei, Wismut und Zink, Wismut und Gold, Wismut und Silber, Gold und Silber, Kadmium und Zink, Antimon und Zinn beobachtet. Dagegen ergab Antimon-Blei stetig veränderliche Werte der elektromotorischen Kraft, wenn das Verhältnis der Metalle verändert wurde. Die Angabe der Zahlen hat keinen besonderen Wert, weil der Verf. bei allen seinen Versuchen einen prinzipiellen Fehler macht, welcher seinen Messungen einen grossen Teil ihrer Bedeutung nimmt. Dieser Fehler besteht darin, dass er nicht für die Bildung einer konstanten Kette sorgt, indem er die Metalle mit geeigneten Lösungen umgiebt, sondern ziemlich zufällige Elektrolyte benutzt, welche nicht die Salze der fraglichen Metalle enthalten. Da die elektromotorische Kraft aber, wie bekannt, von der Konzentration der betreffenden Metallionen im Elektrolyt zwischen weitesten Grenzen abhängig ist, diese bei den benutzten Lösungen aber ganz vom Zufall abhängt, nämlich davon, wieviel sich unter den vorhandenen Umständen in der Flüssigkeit von der Elektrode aufgelöst hat, so ist ersichtlich, dass wirklich zuverlässige Ergebnisse erst erhalten werden können, wenn auf diesen Umstand die gehörige Rücksicht genommen ist. Bei dieser Glegenheit werden sich vielfach interessante Nebenresultate ergeben, deren Andeutung hier indessen unterbleiben mag, um dem Verf. nicht vorzugreifen. *W. O.*

89. Über die Oberflächenspannung der Salzlösungen von H. Sentis (C. R. 118, 1132—1133, 1894). Auf Grund mechanischer Betrachtungen, welche mitgeteilt werden, gelangt der Verf. zu der folgenden Beziehung für die Oberflächenspannung der Salzlösungen. Bedeutet P. die Oberflächenspannung der Lösung, f die des Wassers bei gleicher Temperatur, u das Volum von 100 Mol. Wasser, v das Volum von n Mol. Salz und $100-n$ Mol. Wasser, so wird eine Funktion Φ gebildet von folgender Gestalt:

$$\Phi = F - \frac{100-n}{100} \cdot \frac{f}{\sqrt[3]{\frac{v}{u}}}$$

Für diese Funktion werden folgende Eigenschaften angegeben.

1. Sie ist unabhänglg von der Temperatur zwischen 0° und 25°.
2. Sie ist proportional n bis zu den konzentriertesten Lösungen.
3. Sie ist unabhängig von der Natur des Salzes und beträgt so vielmal 0·78 Dyne pro Zentimeter, als das Salz „Radikale", d. h. Ionen enthält.

Die zur Bestätigung gegebene Tabelle enthält die Werte von Φn, welche der Zahl der Ionen proportional sein soll. Für Salze mit zwei Ionen schwanken die Werte zwischen 1·3 und 1·8, für solche mit drei Ionen zwischen 1·9 und 2.8, Aluminiumsulfat mit fünf Ionen hat 3·2. Die Übereinstimmung lässt also recht viel zu wünschen übrig. *W. O.*

---

90. Eigenschaften der magnetischen Körper bei verschiedenen Temperaturen von P. Curie (C. R. 118, 1134—1136, 1894). Wiedemann hat schon vor längerer Zeit gefunden, dass der Temperaturkoëffizient des Magnetismus bei magnetischen Lösungen nahe gleich 0·003 bis 0·004, also gleich dem Ausdehnungskoëffizienten der Gase ist; der Verf. hat (Compt. rend. 115, 1292, 1893) beobachtet, dass der Magnetismus des Sauerstoffs der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Die Untersuchung von Eisen, Nickel und Magnetit ergiebt, dass die Konstante A in der Gleichung $k = A/T$, wo h der spezifische Magnetismus und T die absolute Temperatur ist, an den Stellen der magnetischen Umwandlung plötzlich Änderungen erfährt, in Temperaturgebieten, welche davon hinreichend weit entfernt sind, dagegen ziemlich konstant bleibt. Demgemäss spricht der Verf. die Vermutung aus, dass das Gesetz der umgekehrten Proportionalität mit der absoluten Temperatur ein Grenzgesetz ist, welchem die ferromagnetischen Körper gehorchen, wenn die Temperatur von der der Umwandlung hinreichend weit entfernt ist. *W. O.*

---

91. Über die Monoäthylphosphorsäure von J. Cavalier (C. R. 118, 1275—1277, 1894). Die Neutralisation für drei aufeinanderfolgende Äquivalente Basis sind für Natron: 156, 138 und 8·6 K; für Kali 157, 136 und 8·5, für Ammoniak 144, 120 und 5 K. Baryt gab 163, 139 und 4 K.

Die Säure ist gegenüber Methyiorange ein-, gegenüber Phenolphtaleïn zweiwertig.

Von Interesse ist, dass die grosse Neutralisationswärme der Phosphorsäure auch bei diesem Abkömmling bestehen bleibt. *W. O.*

---

92. Über das Prinzip der grössten Arbeit und die Entropie von M. Berthelot (C. R. 118, 1378—1392, 1894). Ebenso, wie er vor einigen Jahren, dem Drang der Entwicklung folgend, von der äquivalenten Notation zu der molekularen übergegangen ist, vollzieht der Verf. nunmehr auch den schon lange unvermeidlich gewordenen Übergang von der als unhaltbar erkannten thermischen Affinitätstheorie zu der thermodynamischen oder energetischen. Wenn auch der Fortschritt der Forschung davon wenig berührt werden wird, indem sie sich auch ohnedies bereits von diesen Irrtümern im wesentlichen frei gemacht hat, so hat doch der Verf. den vielen Fachgenossen unter seinen Landsleuten einen wesentlichen Dienst erwiesen, welche die wohlerworbene Autorität desselben bisher verhindert hatte, dem richtigen Wege zu folgen. *W. O.*

---

93. Untersuchungen über das Phenylhydrazin; Wirkung des Sauerstoffs und des Wassers; Salzbildung von M. Berthelot (Compt. rend. **119**, 5—12, 1894). Phenylhydrazin wird von freiem Sauerstoff oxydiert, indem ein gleiches Volum Stickstoff entsteht. Mit etwas Wasser vermischt, krystallisiert es zu einem Hydrat, das ein Mol Wasser auf zwei Mol Hydrazin enthält. Die Lösungswärmen in Wasser sind: flüssig, $+5K$ bei 16°, $+3K$ bei 21°; fest bei 17° $-22K$; das Hydrat $3\,C_6H_8N_2$, $H_2O - 74\,K$; die Neutralisationswärme mit Salzsäure ist für flüssiges Hydrazin $+87$, für festes $+90\,K$.

Schwefelsäure giebt die Neutralisationswärme 91 mit einem, 194 mit zwei Mol Phenylhydrazin; Essigsäure giebt 54 K, zwei Äquivalente Säure geben 67 K. Das Karbonat des Phenylhydrazins scheint sich in der Lösung ebensowenig bilden zu können, wie in festem Zustande.

Der Verf. schliesst mit einer Auseinandersetzung, nach welcher diese und weitere Beobachtungen, die sich auf die Wechselwirkung zwischen alkalischen Karbonaten und salzsaurem Phenylhydrazin beziehen, von neuem ein Gesetz bestätigen sollen, welches er durch eine grosse Zahl von Versuchen über die gelösten Salze begründet haben will; dass nämlich sich immer die stärksten Basen mit den stärksten Säuren vereinigen; und betont, dass die dabei stattfindenden thermischen Erscheinungen mit dem Gesetz der Thermoneutralität und den von Berthollet ausgesprochenen Ansichten im Widerspruch stehen. Es wäre nicht schwierig, diese Ansichten im einzelnen zu widerlegen, und sie durch die klareren und gesetzmässig aussprechbaren Vorstellungen zu ersetzen, welche wir auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnis des Zustandes der gelösten Salze und der Dissociation des Wassers uns bilden können. Doch ist kaum ein Grund vorhanden, diese Dinge, die bereits mehrfach ausgesprochen und dargelegt worden sind, hier von neuem auseinanderzusetzen. *W. O.*

---

94. Über den Zeichenwechsel des Drehvermögens von A. Colson (Compt. rend. **119**, 65—68, 1894). Um sich davon zu überzeugen, ob die von ihm beobachtete starke Änderung des Drehvermögens mit der Temperatur von der Bildung molekularer Komplexe in den untersuchten Fällen herrühre, hat der Verf. eine Probe von Isobutylamyloxyd mit besonderer Sorgfalt hergestellt, und sie Ramsay zur Untersuchung nach der Methode der Oberflächenspannungen übergeben; es fand sich dieser Äther, wie die anderen, als nicht associierend.

Ferner ergab sich für zwei Proben desselben Amylacetats, von denen die eine rein blieb, die andere mit 1/100 Essigsäureanhydrid vermischt wurde, folgende Verschiedenheit der Drehung:

	-4^0	$+16^0$	60^0	78^0	100^0
Reiner Stoff	$0^0 53'$	$1^0 2'$	$1^0 20'$	$1^0 24'$	$1^0 20'$
Gemisch	$1^0 6'$	$1^0 4'$		$1^0 8'$	

Während also der reine Stoff eine grosse Veränderlichkeit der Drehung zeigt, ist eine solche bei dem Gemisch nicht vorhanden. Der Verf. führt dies auf den Umstand zurück, dass die Ester so leicht zersetzbar sind, und ist der Meinung, dass die veränderliche Drehung durch das Vorhandensein verschiedener Mengen der Zersetzungsprodukte, gemäss den von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtszuständen, verursacht sei. Der Zusatz von Essigsäureanhydrid wirke so, dass der Ester beständig wird. Leider ist nicht angegeben worden, ob sich bei diesen Vorgängen die Erscheinung der thermischen Nachwirkung erkennen lässt, d. h. ob eine eben erhitzt gewesene Probe eine andere Drehung zeigt, als eine, die längere Zeit bei gleicher Temperatur gewesen war; denn die hier in Betracht kommenden Gleichgewichte werden nicht augenblicklich erreicht, und es müssten daher notwendig solche Nachwirkungen erkennbar sein.

Ein ähnlicher Versuch mit Acetyläpfelsäureanhydrid, welches auch als ein Ester aufgefasst werden kann, gab keinen Unterschied, ob Essigsäureanhydrid vorhanden war, oder nicht. Der Verf. betrachtet dies als eine Stütze seiner Meinung, da, indem dieser Ester gleichzeitig ein wasserbegieriges Anhydrid ist, „offenbar in diesem Falle der Zusatz von 1/100 Essigsäureanhydrid nur geringen Einfluss auf das Gleichgewicht und daher auf das Drehvermögen haben wird“.

W. O.

---

95. Über das Hydrat der Kohlensäure und die Zusammensetzung der Gashydrate von P. Villard (Compt. rend. **119**, 368—370. 1894). Das von Wroblewski entdeckte Hydrat der Kohlensäure hat die gleiche Zusammensetzung, wie das Hydrat des Stickstoffoxyduls, nämlich 6 Mol Wasser auf ein Mol Gas. Auch die Eigenschaften sind übereinstimmend, insbesondere erweisen sich beide dem polarisierten Lichte gegenüber isotrop. Der Verf. stellt fest, dass auch das Hydrat des Chlormethyls die gleichen Eigenschaften besitzt, ebenso das des Schwefeldioxyds. Es ist nach dem Verf. in dieser Übereinstimmung eine allgemeine Eigenschaft der Gashydrate zu vermuten; die Wasserstoffverbindungen der Halogene machen indessen eine Ausnahme (da sie sich mit Wasser elektrolytisch dissociieren. Ref.).

W. O.

---

96. Über die basischen Salze des Calciums von Tassilly (Compt. rend. **119**, 371—373. 1894). Der Verf. hat ein Oxybromid und ein Oxyjodid des Calciums dargestellt, von der Zusammensetzung $CaBr_2$, 3 CaO, 16 H_2O, resp. CaJ_2, 3 CaO, 16 H_2O. Um die Bildungswärme zu messen, hat er die Stoffe in verdünnter Säure aufgelöst, und für die Bildung aus dem Neutralsalz, Calciumoxyd und Wasser 989 und 1023 K gefunden. Richtiger wäre es gewesen, vorgebildetes Calciumhydroxyd in den Verbindungen anzunehmen, wodurch die Bildungswärme in beiden Fällen um 465 K geringer würde.

W. O.

Bücherschau.

Die Chemie des Chlorophylls von Dr. L. Marchlewski. IV und 82 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1895. Preis M. 2.—

Der Verf. hat in möglichst vollständiger Weise zusammengestellt, was an sicheren Thatsachen in dem Gebiete der chemischen Kenntnis des wichtigsten aller Pflanzenstoffe bekannt ist. Bei der zerstreuten Beschaffenheit der hier in Betracht kommenden Litteratur und der Schwierigkeit des Gegenstandes überhaupt wird man ein solches Unternehmen willkommen heissen, und die beteiligten Fachgenossen werden dem Verf. für seine sorgfältige Arbeit Dank wissen. *W. O.*

Bildungselemente und erziehlicher Wert des Unterrichts in der Chemie an niederen und höheren Lehranstalten von R. Arendt. Zweiter unveränderter Abdruck. 103 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1895. Preis M. 2.—.

Die vorliegende Schrift hat früher einen Bestandteil der von dem Verf. herausgegebenen „Technik der Experimentalchemie“ gebildet und ist, wie seinerzeit (**8,** 238) erwähnt, aus der zweiten Auflage derselben fortgelassen worden. Der Inhalt bietet manches beherzigenswerte, und so mag die neue Ausgabe wohl gerechtfertigt erscheinen. Dem Ref. will es aber scheinen, dass der Verf. sich wohl der Mühe einer neuen Bearbeitung hätte unterziehen sollen. Durch den unveränderten Abdruck des früheren Textes sind manche Dinge erhalten worden, welche dessen kaum bedürftig sind, wie insbesondere die polemischen Auseinandersetzungen am Schlusse des Werkes, welche sich auf Äusserungen beziehen, die vor 14 Jahren gemacht worden sind. *W. O.*

Anleitung zur mikrochemischen Analyse von H. Behrens. Mit einem Vorworte von S. Hoogewerff. XI und 224 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss. 1895. Preis M. 6.—.

Die wesentlich in der geringen Menge des erforderlichen Materials, daneben aber auch noch in manchen anderen Punkten liegenden Vorteile, welche die mikrochemische Analyse gewährt, werden unzweifelhaft noch viel zu wenig ausgebeutet. Als ein vortreffliches Hilfsmittel des Fortschrittes in dieser Richtung kann das vorliegende Werk bezeichnet werden, dessen Verfasser sich seit längerer Zeit mit der Ausbildung der mikrochemischen Methoden beschäftigt und bereits eine Anzahl wichtiger Publikationen auf diesem Gebiete veröffentlicht hat.

Das Buch stellt sich als eine vollständige Anleitung zur mikrochemischen Analyse anorganischer Verbindungen dar; es enthält in einem ersten Teile neben den Angaben über die Technik die Reaktionen für die Mehrzahl der Elemente und ihre Verbindungen; der zweite Teil behandelt die Analyse gemengter Verbindungen zuerst allgemein und verbreitet sich dann über die Untersuchung von Wasser, Erzen, Gesteinen, Legierungen u. a.

In der geschichtlichen Einleitung wäre als einer der ersten, der die systematische Verwendung des Mikroskops zur chemischen Analyse versucht und zum Teil durchgeführt hat, der unlängst verstorbene Dorpater Professor Carl Schmidt zu nennen gewesen, der in seiner vor fast fünfzig Jahren veröffentlichten Disser-

tation die mikroskopischen Krystallformen einer grossen Anzahl von Verbindungen beschrieb und zu ihrer besseren Charakteristik das Okulargoniometer konstruierte und benutzte.

Ob die mikrochemische Analyse, wie in der Vorrede angedeutet wird, jemals die gewöhnlichen qualitativen Methoden verdrängen wird, mag zweifelhaft erscheinen; dass ihr aber eine grössere Berücksichtigung gebührt, ist unzweifelhaft, und es ist dem Ref. eine Freude, diesen schon bei Gelegenheit der bezüglichen Arbeiten von Lehmann betonten Standpunkt in Anlass dieses trefflichen neuen Hilfsmittels wieder zur Geltung zu bringen. *W. O.*

Theoretical chemistry from the standpoint of Avogadros Rule and thermodynamics by W. Nernst, translated by Ch. S. Palmer. XXV and 697 p. London, Macmillan and Co., 1895. Preis Sh. 15.

Unter den englisch redenden Fachgenossen macht sich ein bemerkenswerter Gegensatz geltend, was die Anerkennung der neuen Lehren der allgemeinen Chemie anlangt. Während in Amerika die neue Lehre fast nur überzeugte und begeisterte Jünger zählt und insbesondere der Ref. fast die meisten und besten seiner Schüler aus diesem Lande erhalten hat, herrscht in England eine mehr oder weniger unbedingte Ablehnung vor, welche sich bis vor kurzem in immer wiederholter Polemik zu äussern pflegte. Wenn auch gegenwärtig diese im wesentlichen aufgehört hat, so scheint doch der stillschweigende Widerstand noch keineswegs überwunden, und es sind noch deutliche Anzeichen dafür vorhanden, dass, nachdem die Vernichtung der ketzerischen Lehre nicht gelungen war, doch das mögliche gethan wird, um sie fern zu halten und ihren Einfluss einzuschränken.

Dem steht in merkwürdigem Widerspruche die Thatsache entgegen, dass die deutschen Werke, welche in den letzten Jahren über dieses Gebiet veröffentlicht worden sind, nicht nur vielfach ins englische übersetzt worden sind, sondern auch in dieser Gestalt einen sehr erheblichen Absatz erfahren haben. Es wird sich also hier wahrscheinlich so verhalten, dass zwar die älteren Fachgenossen (mit einzelnen rühmenswerten Ausnahmen), welche die öffentliche Stimme beherrschen, noch als Gegner zu betrachten sind, dass aber das heranwachsende Geschlecht bereits im wesentlichen gewonnen ist und der Übergang zu den neuen Anschauungen sich auch in der Öffentlichkeit daher nach kurzer Frist unwiderstehlich vollziehen wird.

Zu diesem endlichen Ergebnis wird das vorliegende Werk seinen erheblichen Anteil beitragen. Es ist inhaltlich bereits in dieser Zeitschrift (**9**, 774 u. **11**, 851) gewürdigt worden, so dass nach dieser Richtung nichts mehr zu sagen ist; es wird nicht verfehlen, auch in seiner neuen Gestalt seine überaus nützliche Wirkung zu üben. *W. O.*

Lehrbuch der praktischen Photographie von Ad. Miethe, Heft I, S. 1—48. Halle a. S., W. Knapp, 1895. Preis der Lieferung M. 1.—

Der in der photographischen Litteratur bestens bekannte Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, das für den Gebrauch wichtige und wissenswerte in möglichst durchsichtiger Gestalt und mit möglichst geringen Voraussetzungen dem Leser gegenüber zur Darstellung zu bringen. Da er schon bei früheren Gelegenheiten

seine Fähigkeit volkstümlicher Darstellung gut bewährt hat, so lässt sich erwarten, dass er seinen Zweck auf das beste erreichen wird.

Das vorliegende Heft behandelt die photographischen Objektive, die Grundlagen ihrer Konstruktion und die praktisch wichtigen Typen, woran sich Angaben über die Bestimmung ihrer Konstanten und ihre Prüfung schliessen. Die oben erwähnten Vorzüge des Verfassers kommen in diesem Teile, der seinem eigentlichen Arbeitsgebiete entspricht, bereits in trefflicher Weise zur Geltung; die Schilderung der einzelnen Objektivtypen ist an die Darstellung ihrer geschichtlichen Entwickelung geschlossen und erhält dadurch etwas besonders lebendiges.

Das Werk ist auf 9 bis 10 Hefte berechnet. Nach seiner Vollendung wird darauf zurückzukommen sein. *W. O.*

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1893. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 49. Jahrgang, 1. Abteilung: Physik der Materie. Red. von R. Börnstein. LXIX und 562 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1895. Preis M. 20.—.

Nachdem die Fortführung des wertvollen Unternehmens vor einiger Zeit ins Stocken geraten war, scheint nunmehr mit dem Übergange desselben in einen neuen Verlag die Absicht einer möglichst schnellen Berichterstattung, in welcher ja ein wesentlicher Teil des Wertes derartiger Werke liegt, zur Ausführung zu gelangen. Denn dass bereits am Anfange des Jahres 1895 der Bericht über 1893 vorliegt, muss als eine erhebliche Leistung von jedem anerkannt werden, welcher die Mühen eines Herausgebers solcher Werke kennt.

Der vorliegende Teil umfasst die allgemeine Physik, einschliesslich Geschichte, Masse, Apparate; ferner physikalische Chemie (S. 154—252), Krystallographie, Mechanik, Kohäsion und Adhäsion, Lösungen nebst Diffusion und Absorption; ferner die physiologische und physikalische Akustik. Die Artikel sind meist sachgemäss und objektiv abgefasst, wenn auch naturgemäss Verschiedenheiten in dieser Beziehung nicht zu vermeiden waren, und die Litteratur ist in ungemeiner Vollständigkeit berücksichtigt.

Wünschen wir, dass dem guten Anfange der neuen Reihe ein gleicher Fortgang entspreche! *W. O.*

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische. Ein Handbuch für Studierende, welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen, von D. Djakonow und W. Lermantow. Berlin, Friedländer & Sohn, 1895. XIII u. 154 S. Preis M. 4.—.

Obwohl die von Ebert besorgte deutsche Ausgabe des Werkes von Shenstone den Bedürfnissen des Experimentators, welcher die Kunst des Glasblasens erlernen will, recht befriedigend entgegenkommt, so darf das vorliegende Buch keineswegs als überflüssig bezeichnet werden. Es ist die Arbeit zweier Männer, denen die beschriebenen Operationen in allen Punkten wohlvertraut sind, und enthält dadurch eine Fülle kleiner Handgriffe und Vorteile bei der Arbeit, welche es sehr schätzbar machen.

Das Buch enthält neben einem Lebensabriss des verstorbenen einen Verfassers (Djakonow) und einer Einleitung, in welcher in ganz sachgemässer Weise die Wirkung der bei der Formgebung des Glases so wichtigen Oberflächenspannung

dargelegt wird, folgende Kapitel: Die Instrumente des Glasbläsers; das Material zu den Glasblasearbeiten; die verschiedenen Handgriffe bei der Arbeit; die Anfertigung ganzer Apparate und einige Hilfsarbeiten (Teilen, Ätzen, Schleifen und Bohren, Herstellung von Libellen); die Anfertigung und Justierung von Thermometern. Das Kapitel der Handgriffe ist besonders wertvoll durch einige Abbildungen, welche nach photographischen Aufnahmen die Stellung der Hände bei der Arbeit veranschaulicht.

Die Litteratur über die einzelnen Punkte ist bis auf die neueste Zeit berücksichtigt, so dass das Werk nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich auf der Höhe steht. Es kann somit unbedingt empfohlen werden, und wird bei seinem geringen Preise wohl bald einen Bestandteil jeder Laboratoriumsbibliothek bilden.

W. O.

Das Licht. Sechs Vorlesungen von John Tyndall. Autorisierte deutsche Ausgabe bearb. von Clara Wiedemann. Mit einem Vorworte von G. Wiedemann. 2. Aufl. XV und 267 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1895. Preis M. 6.—.

Das vorliegende Werk ist zu bekannt, als dass eine Angabe seines Inhaltes oder eine Kennzeichnung seines Charakters nötig wäre. Die immer wieder bewährte Meisterschaft des Verfassers in der Darstellung schwieriger Verhältnisse in einfachster Gestalt, in der Erfindung anschaulicher und glänzender Versuche, in der Fähigkeit, seine Leser zu fesseln und zu erfreuen, kommen auch in diesem Werke zur Geltung. Diese Vorzüge des Orginals sind in der Übersetzung in vollem Masse erhalten.

Die von G. Wiedemann hinzugefügte Vorrede enthält neben interessanten Angaben über die mit der Entstehungsgeschichte des Werkes zusammenhängenden Umstände eine an diesem Orte etwas überraschend wirkende Rede zu gunsten des „klassischen“ Gymnasialunterrichtes; der philologischen Methodik wird nachgerühmt, dass „sie selbst dann noch für die späteren Jahre und auch bei dem Studium anderer Fächer ihre Früchte trägt, wenn, wie nicht selten, die richtige Grenze überschritten wird und der Unterricht sich in Einzelheiten verliert; wenn das Mittel zum Zweck wird und an die Stelle einer klassischen Bildung . . . die Ausbildung von Philologen tritt“.

Fürwahr, solchen Glauben habe ich auch in Israel selten funden!

W. O.

Handbuch der Stereochemie. Unter Mitwirkung von Dr. P. Walden herausgegeben von Dr. C. A. Bischoff. II. (Schluss)-Band. S. 449—1060. Frankfurt, H. Bechhold, 1895. Preis M. 20.—.

Der erste Teil des vorliegenden Werkes ist bereits (**12**, 803) angezeigt worden, und der Ref. hat bei jener Gelegenheit seinen allgemeinen Standpunkt in der Sache, soweit als erforderlich schien, geltend gemacht. Der vorliegende Teil bringt zunächst die zweite, die geometrische Isomerie enthaltende Abteilung zu Ende und behandelt dann in der dritten „die Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse bei den chemischen Reaktionen“, speziell die Ringschliessungen, die intramolekularen Umlagerungen, Polymerisationen, Substitutionen, Additionen, Abspaltungen und die Grenze der allgemeinen Reaktionen. Ein Nachtrag und ein sehr ausführliches Register schliessen den Band.

Der letzte Teil des Werkes enthält des Verfassers eigene Ansichten über den Einfluss der räumlichen Verhältnisse auf die Möglichkeit der Reaktionen und die Beständigkeit der Produkte, die „dynamische Hypothese". Diese wird (S. 777) aus den nachstehenden Darlegungen am deutlichsten zum Ausdruck gebracht.

„Nach dem Prinzip der dynamischen Hypothese entsteht cet. par. von zwei möglichen Gebilden dasjenige in grösserer Menge, welches für die betreffenden Versuchsbedingungen den Molekularbestandteilen die möglichst freien Schwingungen gestattet. Fertigt man sich ein geeignetes Modell dazu an, so kann man sich, wenn man die Rotationen um die Valenzaxen ausführen lässt, von den etwa eintretenden Kollisionen leicht überzeugen, und es muss mit der Zeit dazu kommen, den Verlauf abnormer Reaktionen ebenso vorherzusagen, wie man nach den Prinzipien der Strukturchemie den gewöhnlichen Verlauf der Reaktionen im voraus deuten kann. Ja, ich glaube sogar, dass, wenn nur erst das Beobachtungsmaterial noch reichhaltiger sein wird, man auf Grund der Natur der Endprodukte dazu kommen wird, die jetzt üblichen Modelle, die in Bezug auf die Entfernung der Atome voneinander selbstverständlich ungenügend sind, auch nach dieser Richtung hin zu verbessern. Dass solche Modelle nur der Überlegung für das Auffinden der Probleme nachhelfen sollen und selbstverständlich keine weitere Bedeutung als eine symbolische besitzen, bedarf wohl keiner besonderen Betonung."

Über diese Darlegung, besonders den Schlusssatz, soll hier nicht polemisiert werden. Jedenfalls gehört das vorliegende Werk, was die Sorgfalt und Vollständigkeit in der Zusammenstellung des Materials anlangt, zu den hervorragenderen Erscheinungen der chemischen Litteratur und hat als getreue Darstellung der chemischen Ansichten der gegenwärtigen Epoche der organischen Chemie auch seinen dauernden geschichtlichen Wert. *W. O.*

Encyklopädie der Elektrochemie. Bd. I. Die Primärelemente. Nach der amerikanischen Ausgabe des H. S. Carhart bearbeitet und erweitert von P. Schoop. XII und 240 S. Halle a. S., W. Knapp, 1895. M. 8.—.

Mit dem vorliegenden Werke hat die thätige Verlagsbuchhandlung begonnen, eine Reihe von Büchern der Öffentlichkeit zu übergeben, in welchen der aufblühenden Technik der Elektrochemie die erforderlichen und wünschenswerten litterarischen Hilfsmittel geboten werden. Der vorliegende erste Band ist die Übersetzung eines amerikanischen Originals, dem der Übersetzer einige Erweiterungen hinzugefügt hat.

Der Ref. kann nicht umhin, zu gestehen, dass die Verlagshandlung mit diesem ersten Werke keinen glücklichen Griff gethan hat. Die theoretischen Grundlagen des hier behandelten Gebietes sind grossenteils von deutschen Forschern geschaffen und ausschliesslich in der deutschen Litteratur veröffentlicht worden; es ist daher erklärlich, dass diese Litteratur dem Verfasser des Werkes nicht nahe lag, und sie ist demnach auch wenig von ihm benutzt worden. Der Übersetzer hat hier manches zu ergänzen versucht, dadurch ist aber, da die theoretischen Ansichten des Orginals beibehalten worden sind, eine Reihe von Widersprüchen entstanden, welche auf den Praktiker, für den das Werk in erster Linie geschrieben ist, nur verwirrend wirken können. Somit ist der Eindruck, welchen der erste, elektrochemische Teil des Werkes erweckt, nur der, dass er dem bei uns erreichten Stande des

Wissens bei weitem nicht entspricht, und es hätte der Verlagshandlung nicht allzu schwer fallen können, einen kompetenteren Darsteller dieses Gebietes ausfindig zu machen.

Ein viel besseres Urteil lässt sich dagegen über die Teile des Werkes fällen, welche die praktische Seite der Aufgabe erörtern. Die Kapitel über die Normalelemente, die Untersuchung gegebener Ketten, ihre Schaltung u. s. w. verdienen alles Lob, und die vorgeführten Beispiele durchgeführter Untersuchungen werden dem Praktiker in der That von gutem Nutzen sein.

Die Übersetzung lässt mancherlei zu wünschen übrig, sowohl was das Verständnis des Orginals, wie die deutsche Wiedergabe anlangt. So wird man S. 4 mit Erstaunen lesen, dass Volta seine Säule „künstliche elektrische Orgel" genannt haben soll; thatsächlich hat er sie ein künstliches elektrisches Organ genannt, weil ihm die Ähnlichkeit desselben mit dem elektrischen Organ der Zitterfische als die wichtigste Seite seiner Erfindung erschien. Für Organ und Orgel giebt es aber im Englischen nur das eine Wort organ. Was aber auf S. 9, Mitte, über die Theorie von Clausius gesagt wird, ist dem Ref. unverständlich und durch keine Konjekturalkritik aufklärbar geblieben. Die Darstellung auf S. 32, wonach im Daniellelement „der nach dem Kupfer wandernde Wasserstoff (aus der Schwefelsäure) seine Energie an die Kupfervitriollösung abgiebt", so dass sich an dessen Stelle metallisches Kupfer abscheidet, ist positiv falsch; an der Grenzfläche der beiden Elektrolyten findet nichts von einer chemischen Wirkung statt; diese erfolgt ausschliesslich an den Elektroden. Doch ist dies noch ein Überrest der ungenügenden Clausiusschen Theorie, deren Anwendung in dem Buche vorherrscht; man braucht nur zu versuchen, die gleiche Angelegenheit in Anschauungsformen der Theorie von Arrhenius darzustellen, um sich von deren unbedingter Überlegenheit auch in dieser Frage zu überzeugen.

Nach allem kann das Werk nur sehr teilweise und eigentlich nur Solchen zum Gebrauch empfohlen werden, welche über die in Betracht kommenden allgemeinen Fragen bereits gut orientiert sind. Dem Zweck, für welchen es geschrieben ist, entspricht es nur in geringem Grade, und da es allerdings zur Zeit in der deutschen Litteratur, so viel dem Ref. bekannt, kein besseres giebt, so kann nur gewünscht werden, dass es einem kompetenteren Schriftsteller den Anlass giebt, dies bessere Buch zu schreiben. *W. O.*

Berichtigung.

Bd. XVI, Seite 381, Zeile 10 v. o. statt: die ihrerseits . . . . war, — lies: deren oberes Ende mittels einer Kapillare mit dem oberen Ende der Bürette verbunden, deren unteres Ende aber zugeschmolzen war.

Bd. XVI, Seite 384 in der Tabelle: die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegt unterhalb — 220.0°.

Bd. XVI, Seite 572, Zeile 18 v. o. statt 0.02 bis 3.10 änderte, lies: 0.02 bis 310.0, d. h. wie 1 zu 15500 änderte.

Am 12. April 1895 verschied im fünfundsechzigsten Lebensjahre

Dr. LOTHAR von MEYER

o. Prof. der Chemie zu Tübingen.

Als Entdecker des periodischen Gesetzes, als Verfasser eines zu seiner Zeit einzig dastehenden Lehrbuches, als Forscher und als Lehrer hat er der allgemeinen Chemie unschätzbare Dienste geleistet.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM

XVI. BAND. 4. HEFT.

MIT 3 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM XVI. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1895.

Ausgegeben am 30. April 1895.

Inhalt.

Referate:

Bücherschau:

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*